



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2600492号

(45) 発行日 平成9年(1997) 4月16日

(24) 登録日 平成9年(1997) 1月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/08			F 0 1 N 3/08	A
				G
3/18			3/18	C
				Z
3/24			3/24	R

請求項の数33(全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平5-506785

(86) (22) 出願日 平成4年(1992)10月2日

(86) 国際出願番号 P C T / J P 9 2 / 0 1 2 7 9

(87) 国際公開番号 W O 9 3 / 0 7 3 6 3

(87) 国際公開日 平成5年(1993)4月15日

(31) 優先権主張番号 特願平3-281907

(32) 優先日 平3(1991)10月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-284095

(32) 優先日 平3(1991)10月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 999999999

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 竹島 伸一

静岡県裾野市今里375-1

(72) 発明者 中西 清

静岡県裾野市宮沢488-11

(72) 発明者 井口 哲

静岡県三島市戸倉629-11

(72) 発明者 田中 敏明

静岡県沼津市下香貫馬場478-5

(72) 発明者 荒木 康

静岡県裾野市御宿1321

(74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

審査官 安池 一貴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{NO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、機関運転中常時 $\text{NO}_x$ 吸収剤に排気ガスを流通させておき、 $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスがリーンのときに $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収された $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときに $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出するようにした内燃機関の排気浄化装置。

【請求項2】  $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスをリッチにすることによって $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収されている $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出させるようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項3】  $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスをほぼ理論

空燃比にすることによって $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収されている $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出させるようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項4】  $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比がリーンにされて $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ が吸収せしめられている時間が $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出するために $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられる時間の50倍以上である請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項5】  $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ が吸収させているときに $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比が18.0以上である請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項6】  $\text{NO}_x$ 吸収剤がカリウム、ナトリウム、リチウム、セシウムからなるアルカリ金属、バリウム、カルシウムからなるアルカリ土類、ランタン、イットリウム

からなる希土類から選ばれた少くとも1つと、白金とを含む請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項7】 $\text{NO}_x$ 吸収剤がバリウム、銅の複合酸化物からなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項8】機関燃焼室内に形成される混合気の空燃比を制御する空燃比制御手段を具備し、該空燃比制御手段により機関燃焼室内に形成される混合気の空燃比を制御することによって $\text{NO}_x$ 吸収剤への $\text{NO}_x$ の吸収および $\text{NO}_x$ 吸収剤からの $\text{NO}_x$ の放出を制御するようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項9】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ を吸収させるべきときには燃焼室内に形成される混合気の空燃比をリーンにし、 $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出させるべきときには燃焼室内に形成される混合気の空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項8に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項10】内燃機関がガソリン機関からなり、上記空燃比制御手段は機関に供給される燃料量を制御して $\text{NO}_x$ 吸収剤への $\text{NO}_x$ の吸収および $\text{NO}_x$ 吸収剤からの $\text{NO}_x$ の放出を制御する請求項9に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項11】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ を吸収させるべきときには燃焼室内に形成される混合気の空燃比を18.0以上のほぼ一定のリーン空燃比に維持する請求項10に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項12】機関の運転状態に応じて定まる燃料量を予め記憶している記憶手段を具備し、上記空燃比制御手段は該記憶手段に記憶されている燃料量に基いて機関に供給される燃料量を定める請求項10に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項13】機関の運転状態に応じて定まる基本燃料量を予め記憶している記憶手段と、機関排気通路内に設けられて排気通路内を流れる排気ガスの空燃比を検出する空燃比センサとを具備し、上記空燃比制御手段は該空燃比センサの出力信号に応じて変化するフィードバック補正係数によって排気ガスの空燃比が目標空燃比となるように基本燃料量を補正する請求項10に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項14】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ を吸収すべきときに上記フィードバック補正係数によって排気ガスの空燃比が目標リーン空燃比となるように基本燃料量を補正すると共に該フィードバック補正係数が基準値を中心として変動するように該フィードバック補正係数を学習係数により補正し、 $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出すべきときにはフィードバック補正值を該基準値に固定すると共に学習係数と基本燃料量に基いて機関に供給される燃料量を定める請求項13に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項15】内燃機関が燃焼室内に燃料を噴射する燃料噴射弁と、機関吸気通路内に配置されたスロットル弁とを具備したディーゼル機関からなり、上記空燃比制御

手段は燃料噴射弁からの噴射量とスロットル弁開度とを制御して $\text{NO}_x$ 吸収剤への $\text{NO}_x$ の吸収および $\text{NO}_x$ 吸収剤からの $\text{NO}_x$ の放出を制御する請求項9に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項16】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出すべきときに上記噴射量を増大させ、上記スロットル弁開度を減少させる請求項15に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項17】機関燃焼室から排出されて $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を機関排気通路内で制御する空燃比制御手段を具備し、該空燃比制御手段により $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を制御することによって $\text{NO}_x$ 吸収剤への $\text{NO}_x$ の吸収および $\text{NO}_x$ 吸収剤からの $\text{NO}_x$ の放出を制御するようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項18】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ を吸収させるべきときには $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比をリーンにし、 $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出させるべきときには $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項17に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項19】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出させるべきときに機関排気通路内に還元剤を供給する請求項18に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項20】上記還元剤が炭化水素からなる請求項19に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項21】上記炭化水素がガソリン、イソオクタン、ヘキサン、ヘプタン、ブタン、プロパン、軽油、灯油から選ばれた少くとも一つからなる請求項20に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項22】 $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比がリーンにされて $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ が吸収せしめられている期間が予め定められた第1の設定期間を越えたときに $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出すべく予め定められた第2の設定期間だけ $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下せしめる $\text{NO}_x$ 放出制御手段を具備した請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項23】上記 $\text{NO}_x$ 放出制御手段は $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出すべきときに $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項22に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項24】上記 $\text{NO}_x$ 放出制御手段が $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収された $\text{NO}_x$ 量を推定する $\text{NO}_x$ 量推定手段を具備し、該 $\text{NO}_x$ 放出制御手段は該 $\text{NO}_x$ 量推定手段により推定された $\text{NO}_x$ 量が予め定められた設定量を越えたときに上記第1の設定期間が経過したと判断する請求項22に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項25】上記 $\text{NO}_x$ 量推定手段は機関回転数の累積値が予め定められた設定値を越えたときに $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収された $\text{NO}_x$ 量が上記設定量を越えたと判断する請求

項24に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 6】上記 $\text{NO}_x$ 量推定手段は機関燃焼室内に形成される混合気の空燃比が一定時間以上理論空燃比又はリッチに維持されたときには $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収されているほぼ全部の $\text{NO}_x$ が放出されたと判断する請求項24に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 7】上記第2の設定期間がほぼ20秒以下である請求項22に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 8】上記 $\text{NO}_x$ 放出制御手段が $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの温度を検出する温度センサを具備し、更に該 $\text{NO}_x$ 放出制御手段は $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの温度が $\text{NO}_x$ 吸収剤により $\text{NO}_x$ を吸収しうる限界温度よりも低くなったときには $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ が吸収せしめられている期間が上記第1の設定期間を越えたとしても $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させるのを禁止する禁止手段を具備した請求項22に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 9】上記 $\text{NO}_x$ 放出制御手段は上記禁止手段により $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられた後に $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの温度が上記限界温度よりも高くなったときにはただちに $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下せしめる請求項28に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3 0】 $\text{NO}_x$ 吸収剤下流の機関排気通路内に少くとも $\text{NO}_x$ を還元しうる触媒を配置した請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3 1】上記触媒が三元触媒からなる請求項30に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3 2】 $\text{NO}_x$ 吸収剤上流の機関排気通路内にHCおよびCOを浄化しうる触媒を配置した請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3 3】上記触媒が三元触媒からなる請求項32に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

背景技術

ディーゼル機関において $\text{NO}_x$ を浄化するために機関排気通路を一对の排気枝通路に分歧し、これら排気枝通路の分歧部に切換弁を配置して切換弁の切換作用により排気ガスをいずれか一方の排気枝通路内に交互に導びき、各排気枝通路内に夫々 $\text{NO}_x$ を酸化吸収しうる触媒を配置したディーゼル機関が公知である（特開昭62-106826号公報参照）。このディーゼル機関では一方の排気枝通路内に導びかれた排気ガス中の $\text{NO}_x$ がその排気枝通路内に配置された触媒に酸化吸収せしめられる。この間、他方の排気枝通路への排気ガスの流入が停止せしめられると共にこの排気枝通路内には気体状の還元剤が供給され、この還元剤によってこの排気枝通路内に配置された触媒に蓄積されている $\text{NO}_x$ が還元せしめられる。次いで暫ら

くすると切換弁の切換作用によってそれまで排気ガスが導びかれていた排気枝通路への排気ガスの導入が停止され、それまで排気ガスの導入が停止されていた排気枝通路への排気ガスの導入が再開される。

しかしながらこのように一对の排気枝通路内への排気ガスの導入を交互に停止すると排気ガスの導入が停止された方の排気枝通路内の触媒の温度は排気ガスの導入を停止している間に徐々に低下し、排気ガスの導入が再開される頃にはかなり低い温度まで低下してしまう。ところがこのように触媒の温度が低くなると触媒の触媒機能が低下するために $\text{NO}_x$ の酸化吸収作用が十分に行われず、新しく排気ガスの導入が開始されてから触媒温度が上昇するまでの間は $\text{NO}_x$ が触媒に吸収されずに大気に放出されてしまうという問題を生ずる。

また、このディーゼル機関では一对の排気枝通路を設けなければならず、また切換弁が必要となるために構造が複雑となり、更に切換弁は常時高温の排気ガスにさらされるために切換弁の耐久性が問題となる。また、 $\text{NO}_x$ を吸収するという点からみれば一方の触媒が常に遊んでいることになるのでせっかく設けた触媒全体を $\text{NO}_x$ の吸収のために有効に利用していないという問題もある。

発明の開示

本発明の目的は排気系の構造を複雑にすることなく $\text{NO}_x$ を効率よく吸収し、必要に応じて吸収された $\text{NO}_x$ を放出することのできる排気浄化装置を提供することにある。

本発明によれば、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{NO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下せしめると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、機関運転中常時 $\text{NO}_x$ 吸収剤に排気ガスを流通させておき、 $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスがリーンのときに $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収された $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときに $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出するようにした内燃機関の排気浄化装置が提供される。

図面の簡単な説明

第1図は内燃機関の全体図、第2図は基本燃料噴射時間のマップを示す図、第3図は補正係数Kの変化を示す図、第4図は機関から排出される排気ガス中の未燃HC、COおよび酸素の濃度を概略的に示す線図、第5図は $\text{NO}_x$ の吸放出作用を説明するための図、第6図は $\text{NO}_x$ の吸収率を示す図、第7図は空燃比の制御を示す図、第8図は割込みルーチンを示すフローチャート、第9図は燃料噴射時間TAUを算出するためのフローチャート、第10図は内燃機関の別の実施例を示す全体図、第11図は空燃比センサの出力を示す線図、第12図はフィードバック補正係数Fを算出するためのフローチャート、第13図は燃料噴射時間TAUを算出するためのフローチャート、第14図は内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、第15図は内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、第16図は内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、第17図は割込みルーチン

を示すフローチャート、第18図はメインルーチンを示すフローチャート、第19図は内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、第20図は $\text{NO}_x$ 放出処理を行うためのフローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

第1図は本発明をガソリン機関に適用した場合を示している。

第1図は参照すると、1は機関本体、2はピストン、3は燃焼室、4は点火栓、5は吸気弁、6は吸気ポート、7は排気弁、8は排気ポートを夫々示す。吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク10に連結され、各枝管9には夫々吸気ポート6内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁11が取り付けられる。サージタンク10は吸気ダクト12およびエアフローメータ13を介してエアクリーナ14に連結され、吸気ダクト12内にはスロットル弁15が配置される。一方、排気ポート8は排気マニホールド16および排気管17を介して $\text{NO}_x$ 吸収剤18を内蔵したケーシング19に接続される。

電子制御ユニット30はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス31によって相互に接続されたROM（リードオンリメモリ）32、RAM（ランダムアクセスメモリ）33、CPU（マイクロプロセッサ）34、入力ポート35および出力ポート36を具備する。エアフローメータ13は吸入空気量に比例した出力電圧を発生し、この出力電圧がAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。ケーシング19上流の排気管17内には排気ガス温に比例した出力電圧を発生する温度センサ20が取り付けられ、この温度センサ20の出力電圧がAD変換器38を介して入力ポート35に入力される。また、入力ポート35には機関回転数を表わす出力パルスを発生する回転数センサ21が接続される。一方、出力ポート36は対応する駆動回路39、40を介して夫々点火栓4および燃料噴射弁11に接続される。

第1図に示す内燃機関では例えば次式に基いて燃料噴射時間 $\text{TAU}$ が算出される。

$$\text{TAU} = \text{TP} \cdot K$$

ここで $\text{TP}$ は基本燃料噴射時間を示しており、 $K$ は補正係数を示している。基本燃料噴射時間 $\text{TP}$ は機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を理論空燃比とするのに必要な燃料噴射時間を示している。この基本燃料噴射時間 $\text{TP}$ は予め実験により求められ、機関負荷 $Q/N$ （吸入空気量 $Q$ /機関回転数 $N$ ）および機関回転数 $N$ の関数として第2図に示すようなマップの形で予めROM32内に記憶されている。補正係数 $K$ は機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を制御するための係数であって $K=1.0$ であれば機関シリンダ内に供給される混合気は理論空燃比となる。これに対して $K<1.0$ になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも大きくなり、即ちリーンとなり、 $K>1.0$ になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも小さくなる、即ちリッチとなる。

この補正係数 $K$ は機関の運転状態に応じて制御され、第3図はこの補正係数 $K$ の制御の一実施例を示している。第3図に示す実施例では暖機運転中は機関冷却水温が高くなるにつれて補正係数 $K$ が徐々に低下せしめられ、暖機が完了すると補正係数 $K$ は1.0よりも小さい一定値に、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比がリーンに維持される。次いで加速運転が行われれば補正係数 $K$ は例えば1.0とされ、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比とされ、全負荷運転が行われれば補正係数 $K$ は1.0よりも大きくされる、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比はリッチにされる。第3図からわかるように第3図に示される実施例では暖機運転時、加速運転時および全負荷運転時を除けば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は一定のリーン空燃比に維持されており、従って大部分の機関運転領域においてリーン混合気が燃焼せしめられることになる。

第4図は燃焼室3から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。第4図からわかるように燃焼室3から排出される排気ガス中の未燃 $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ の濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室3から排出される排気ガス中の酸素 $\text{O}_2$ の濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

ケーシング19内に収容されている $\text{NO}_x$ 吸収剤18は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウム $\text{K}$ 、ナトリウム $\text{Na}$ 、リチウム $\text{Li}$ 、セシウム $\text{Cs}$ のようなアルカリ金属、バリウム $\text{Ba}$ 、カルシウム $\text{Ca}$ のようなアルカリ土類、ランタン $\text{La}$ 、イットリウム $\text{Y}$ のような希土類から選ばれた少くとも一つと、白金 $\text{Pt}$ のような貴金属とが担持されている。機関吸気通路および $\text{NO}_x$ 吸収剤18上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比を $\text{NO}_x$ 吸収剤18への流入排気ガスの空燃比と称するところの $\text{NO}_x$ 吸収剤18は流入排気ガスの空燃比がリーンのときには $\text{NO}_x$ を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ の吸放出作用を行う。なお、 $\text{NO}_x$ 吸収剤18上流の排気通路内に燃料（炭化水素）或いは空気が供給されない場合には流入排気ガスの空燃比は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比に一致し、従ってこの場合には $\text{NO}_x$ 吸収剤18は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンのときには $\text{NO}_x$ を吸収し、燃焼室3内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出することになる。

上述の $\text{NO}_x$ 吸収剤18を機関排気通路内に配置すればこの $\text{NO}_x$ 吸収剤18は実際に $\text{NO}_x$ の吸放出作用を行うがこの吸放出作用の詳細なメカニズムについては明らかでない部分もある。しかしながらこの吸放出作用は第5図に示すようなメカニズムで行われているものと考えられる。次にこのメカニズムについて担体上に白金 $\text{Pt}$ およびバリウム $\text{Ba}$ を担持させた場合を例にとって説明するが他の貴金

属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

即ち、流入排気ガスがかなりリーンになると流入排気ガス中の酸素濃度が大幅に増大し、第5図(A)に示されるようにこれら酸素 $O_2$ が $O_2^-$ の形で白金Ptの表面に付着する。一方、流入排気ガス中のNOは白金Ptの表面上で $O_2^-$ と反応し、 $NO_2$ となる( $2NO + O_2^- \rightarrow 2NO_2$ )。次いで生成された $NO_2$ の一部は白金Pt上で酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら第5図

(A)に示されるように硝酸イオン $NO_3^-$ の形で吸収剤内に拡散する。このようにして $NO_x$ が $NO_x$ 吸収剤18内に吸収される。

流入排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Ptの表面で $NO_2$ が生成され、吸収剤の $NO_x$ 吸収能力が飽和しない限り $NO_2$ が吸収剤内に吸収されて硝酸イオン $NO_3^-$ が生成される。これに対して流入排気ガス中の酸素濃度が低下して $NO_2$ の生成量が低下すると反応が逆方向( $NO_3^- \rightarrow NO_2$ )に進み、斯くして吸収剤内の硝酸イオン $NO_3^-$ が $NO_2$ の形で吸収剤から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ が放出されることになる。第4図に示されるように流入排気ガスのリーンの度合いが低くなれば流入排気ガス中の酸素濃度が低下し、従って流入排気ガスのリーンの度合いを低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであっても $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ が放出されることになる。

一方、このとき燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされて流入排気ガスの空燃比がリッチになると第4図に示されるように機関からは多量の未燃HC、COが排出され、これら未燃HC、COは白金Pt上の酸素 $O_2^-$ と反応して酸化せしめられる。また、流入排気ガスの空燃比がリッチになると流入排気ガス中の酸素濃度が極度に低下するために吸収剤から $NO_2$ が放出され、この $NO_2$ は第5図

(B)に示されるように未燃HC、COと反応して還元せしめられる。このようにして白金Ptの表面上に $NO_x$ が存在しなくなると吸収剤から次から次へと $NO_2$ が放出される。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすると短時間のうちに $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ が放出されることになる。

即ち、流入排気ガスの空燃比をリッチにするとまず最初に未燃HC、COが白金Pt上の $O_2^-$ とただちに反応して酸化せしめられ、次いで白金Pt上の $O_2^-$ が消費されてもまだ未燃HC、COが残っていればこの未燃HC、COによって吸収剤から放出された $NO_x$ および機関から排出された $NO_x$ が還元せしめられる。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすれば短時間のうちに $NO_x$ 吸収剤18に吸収されている $NO_x$ が放出され、しかもこの放出された $NO_x$ が還元されるために大気中に $NO_x$ が排出されるのを阻止することができることになる。また、 $NO_x$ 吸収剤18は還元触媒の機能を有しているので流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にしたとしても $NO_x$ 吸収剤18から放出された $NO_x$ が還元せしめられ

る。しかしながら流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にした場合には $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ が徐々にしか放出されないために $NO_x$ 吸収剤18に吸収されている全 $NO_x$ を放出させるには若干長い時間を要する。

ところで前述したように流入排気ガスの空燃比のリーンの度合いを低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであっても $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ が放出される。従って $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ を放出させるには流入排気ガス中の酸素濃度を低下させればよいことになる。ただし、 $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ が放出されても流入排気ガスの空燃比がリーンであると $NO_x$ 吸収剤18において $NO_x$ が還元されず、従ってこの場合には $NO_x$ 吸収剤18の下流に $NO_x$ を還元しうる触媒を設けるか、或いは $NO_x$ 吸収剤18の下流に還元剤を供給する必要がある。むしろこのように $NO_x$ 吸収剤18の下流において $NO_x$ を還元することは可能であるがそれよりもむしろ $NO_x$ 吸収剤18において $NO_x$ を還元する方が好ましい。従って本発明による実施例では $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ を放出すべきときには流入排気ガスの空燃比が理論空燃比或いはリッチにされ、それによって $NO_x$ 吸収剤18から放出された $NO_x$ を $NO_x$ 吸収剤18において還元するようにしている。

第6図は流入排気ガスの空燃比がリーンであるときに $NO_x$ 吸収剤18に吸収される $NO_x$ の吸収率Rを示している。なお、横軸Tは $NO_x$ 吸収剤18の温度を示しており、実際にはこの $NO_x$ 吸収剤18の温度Tは $NO_x$ 吸収剤18に流入する排気ガス温にほぼ等しくなる。第6図からわかるように $NO_x$ 吸収剤18の温度が $T_1$ で示される200°C程度よりも低くなると $NO_x$ の酸化作用( $2NO + O_2^- \rightarrow 2NO_2$ )が弱まるために $NO_x$ 吸収率Rが低下する。またこのとき $NO_x$ の放出作用( $NO_3^- \rightarrow NO_2$ )も弱まるためにこのとき流入排気ガスの空燃比を理論空燃比或いはリッチにしても $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ を良好に放出できないことになる。一方、 $NO_x$ 吸収剤18の温度Tが $T_2$ で示される500°C程度よりも高くなると $NO_x$ 吸収剤18に吸収されている $NO_x$ が分解して $NO_x$ 吸収剤18から自然放出されるために $NO_x$ 吸収率Rは低下する。従って $NO_x$ は $NO_x$ 吸収剤18の温度Tが一定温度範囲( $T_1 < T < T_2$ )にあるときに $NO_x$ 吸収剤18に良好に吸収されることになる。

第3図に示されるように本発明による実施例では暖機運転時および全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるがそれ以外の大部分の運転領域ではリーン混合気が燃焼室3内において燃焼せしめられる。この場合、燃焼室3内において燃焼せしめられる混合気の実例では空燃比が20から24程度のリーン混合気が燃焼せしめられる。空燃比が18.0以上になると三元触媒がたとえリーン空燃比の下で還元性を有していたとしても $NO_x$ を十分に還元することができず、従ってこのようなリーン空燃比の下で $NO_x$ を還元するために三元触媒を用いること



はできない。また、空燃比が18.0以上であっても $\text{NO}_x$ を還元する触媒としてCu-ゼオライト触媒があるがこのCu-ゼオライト触媒は耐熱性に欠けるためにこのCu-ゼオライト触媒を用いることは実際問題として好ましくない。従って結局、空燃比が18.0以上のときに $\text{NO}_x$ を浄化するには本発明において使用されている $\text{NO}_x$ 吸収剤18を用いる以外には道がないことになる。

ところで本発明による実施例では上述したように全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチとされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるので全負荷運転時および加速運転時に $\text{NO}_x$ 吸収剤18から $\text{NO}_x$ が放出されることになる。しかしながらこのような全負荷運転或いは加速運転が行われる頻度が少なければ全負荷運転時および加速運転時にのみ $\text{NO}_x$ 吸収剤18から $\text{NO}_x$ が放出されたとしてもリーン混合気が燃焼せしめられている間に $\text{NO}_x$ 吸収剤18による $\text{NO}_x$ の吸収能力が飽和してしまい、斯くして $\text{NO}_x$ 吸収剤18により $\text{NO}_x$ を吸収できなくなってしまう。従って本発明による実施例ではリーン混合気が継続して燃焼せしめられているときには第7図

(A)に示されるように流入排気ガスの空燃比を周期的にリッチにするか、或いは第7図(B)に示されるように流入排気ガスの空燃比が周期的に理論空燃比にされる。なお、この場合、第7図(C)に示されるように周期的にリーンの度合を低下させるようにしてもよいがこの場合には $\text{NO}_x$ 吸収剤18において $\text{NO}_x$ が還元されないために前述したように $\text{NO}_x$ 吸収剤18の下流において $\text{NO}_x$ を還元させなければならない。

第7図(A)に示すように流入排気ガスの空燃比が周期的にリッチにされる場合についてみるとリーン混合気の燃焼が行われている時間 $t_1$ に比べて流入排気ガスの空燃比がリッチにされる時間 $t_2$ は極めて短い。具体的に云うと流入排気ガスの空燃比がリッチにされる時間 $t_2$ はほぼ10秒以内であるのに対してリーン混合気の燃焼が行われている時間 $t_1$ は10数分間から1時間以上の時間となる。即ち、言い換えると $t_2$ は $t_1$ の50倍以上の長さとなる。これは第7図(B)および(C)に示す場合でも同様である。

ところで $\text{NO}_x$ 吸収剤18からの $\text{NO}_x$ の放出作用は一定量の $\text{NO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸収剤18に吸収されたとき、例えば $\text{NO}_x$ 吸収剤18の吸収能力の50% $\text{NO}_x$ を吸収したときに行われる。 $\text{NO}_x$ 吸収剤18に吸収される $\text{NO}_x$ の量は機関から排出される排気ガスの量と排気ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度に比例しており、この場合排気ガス量は吸入空気量に比例し、排気ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度は機関負荷に比例するので $\text{NO}_x$ 吸収剤18に吸収される $\text{NO}_x$ 量は正確には吸入空気量と機関負荷に比例することになる。従って $\text{NO}_x$ 吸収剤18に吸収されている $\text{NO}_x$ の量は吸入空気量と機関負荷の積の累積値から推定することができるが本発明による実施例では単純化して機関回転数の累積値から $\text{NO}_x$ 吸収剤18に吸収されている $\text{NO}_x$ 量を推定するようにしている。

次に第8図および第9図を参照して本発明による $\text{NO}_x$ 吸収剤18の吸放出制御の一実施例について説明する。

第8図は一定時間毎に実行される割込みルーチンを示している。

第8図を参照するとまず初めにステップ100において基本燃料噴射時間TPに対する補正係数Kが1.0より小さいか否か、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているか否かが判別される。K<1.0のとき、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているときにはステップ101に進んで現在の機関回転数NEに $\Sigma\text{NE}$ を加算した結果が $\Sigma\text{NE}$ とされる。従ってこの $\Sigma\text{NE}$ は機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ102では累積回転数 $\Sigma\text{NE}$ が一定値SNEよりも大きいか否かが判別される。この一定値SNEは $\text{NO}_x$ 吸収剤18にその $\text{NO}_x$ 吸収能力の例えば50%の $\text{NO}_x$ 量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。 $\Sigma\text{NE} \leq \text{SNE}$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma\text{NE} > \text{SNE}$ のとき、即ち $\text{NO}_x$ 吸収剤18にその $\text{NO}_x$ 吸収能力の50%の $\text{NO}_x$ 量が吸収されていると推定されたときにはステップ103に進む。ステップ103では排気ガス温Tが一定値 $T_1$ 、例えば200℃よりも低いか否かが判別される。T< $T_1$ のときには処理サイクルを完了し、T $\geq T_1$ のときにはステップ104に進んで $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされる。 $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチにせしめられる。

次いでステップ105ではカウント値Cが1だけインクリメントされる。次いでステップ106ではカウント値Cが一定値 $C_0$ よりも大きくなったか否か、即ち例えば5秒間経過したか否かが判別される。C $\leq C_0$ のときには処理ルーチンを完了し、C> $C_0$ になるとステップ107に進んで $\text{NO}_x$ 放出フラグがリセットされる。 $\text{NO}_x$ 放出フラグがリセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチからリーンに切換えられ、斯くして機関シリンダ内に供給される混合気は5秒間リッチにされることになる。次いでステップ108において累積回転数 $\Sigma\text{NE}$ およびカウント値Cが零とされる。

一方、ステップ100においてK $\geq 1.0$ と判断されたとき、即ち機関シリンダ内に供給されている混合気の実空燃比が理論空燃比又はリッチのときにはステップ109に進んでK $\geq 1.0$ の状態が一定時間、例えば10秒間継続したか否かが判別される。K $\geq 1.0$ の状態が一定時間継続しなかったときには処理サイクルを完了し、K $\geq 1.0$ の状態が一定時間継続したときにはステップ110に進んで累積回転数 $\Sigma\text{NE}$ が零とされる。

即ち、機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされている時間が10秒程度継続すれば $\text{NO}_x$ 吸収剤18に吸収されている大部分の $\text{NO}_x$ は放出したものと考えられ、従ってこの場合にはステップ110において累積回転数 $\Sigma\text{NE}$ が零とされる。またステップ103においてT< $T_1$ のときに機関シリンダ内に供給される混合気をリッチにしても $\text{NO}_x$ 吸収剤18の温度が低いために $\text{NO}_x$ 吸収

剤18から $\text{NO}_x$ が放出されない。従って $T < T_1$ のときは $T \geq T_1$ になるまで待つて $T \geq T_1$ になったら機関シリンダ内に供給される混合気をリッチにするようにしている。

第9図は燃料噴射時間TAUの算出ルーチンを示しており、このルーチンは繰返し実行される。

第9図を参照するとまず初めにステップ200において第2図に示すマップから基本燃料噴射時間TPが算出される。次いでステップ201ではリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であるか否かが判別される。リーン混合気の燃焼を行うべき運転状態でないとき、即ち暖機運転時、又は加速運転時又は全負荷運転時のときにはステップ202に進んで補正係数Kが算出される。機関暖機運転時にはこの補正係数Kは機関冷却水温の関数であり、 $K \geq 1.0$ の範囲で機関冷却水温が高くなるほど小さくなる。また、加速運転時には補正係数Kは1.0とされ、全負荷運転時には補正係数Kは1.0よりも大きな値とされる。次いでステップ203では補正係数Kが $K_t$ とされ、次いでステップ204において燃料噴射時間TAU ( $= TP \cdot K_t$ ) が算出される。このときには機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされる。

一方、ステップ201においてリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であると判別されたときにはステップ205に進んで $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされているか否かが判別される。 $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされていないときにはステップ206に進んで補正係数Kが例えば0.6とされ、次いでステップ207において補正係数Kが $K_t$ とされた後にステップ204に進む。従ってこのときには機関シリンダ内にリーン混合気が供給される。一方、ステップ205において $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされたと判断されたときにはステップ208に進んで予め定められた値KKが $K_t$ とされ、次いでステップ204に進む。この値KKは機関シリンダ内に供給される混合気の実空燃比が12.0から13.5程度となる1.1から1.2程度の値である。従ってこのときには機関シリンダ内にリッチ混合気が供給され、それによって $\text{NO}_x$ 吸収剤18に吸収されている $\text{NO}_x$ が放出されることになる。なお、 $\text{NO}_x$ 放出時に混合気を理論空燃比にする場合にはKKの値は1.0とされる。

第10図に別の実施例を示す。この実施例において第1図に示す実施例と同一の構成要素は同一の符号で示す。

第10図に示されるようにこの実施例では広い範囲に亘って空燃比を検出することのできる空燃比センサ22が排気マニホールド16に配置される。この空燃比センサ22は第11図に示されるように空燃比(A/F)に応じた出力電圧Vを発生し、従ってこの出力電圧Vから空燃比を知ることができる。この出力電圧Vは第10図に示されるようにAD変換器41を介して入力ポート35に入力される。

第1図に示す実施例では補正係数Kの値をオープンループ制御しており、従って経年変化によってリーン混合気燃焼時のリーン空燃比および $\text{NO}_x$ 放出時のリッチ空燃比が正規の空燃比からずれる危険性がある。第10図に示

す実施例では空燃比センサ22を用いて空燃比をフィードバック制御し、それによってこれらリーン空燃比およびリッチ空燃比を正規の空燃比に常時一致せしめるようにしている。

即ち、第10図に示されるように空燃比センサ22を用いた場合には燃料噴射時間TAUが次式に基いて算出される。

$$\text{TAU} = \text{TP} \cdot \text{K} \cdot \text{F} \cdot \text{G}$$

ここで基本燃料噴射時間TPと補正係数Kは第1図から第9図に示される実施例において用いられているものと同じであり、これに対して新たにフィードバック補正係数Fと学習係数Gが追加されている。このフィードバック補正係数Fは空燃比センサ22の出力電圧Vに基いて空燃比が目標空燃比に一致するように変動し、学習係数Gはフィードバック補正係数Fが1.0を中心として変動するように変化せしめられる。なお、この実施例においても $\text{NO}_x$ 放出フラグを制御するために第8図に示されるルーチンが用いられる。

第12図はフィードバック補正係数Fを算出するためのルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

第12図を参照するとまず初めにステップ300において $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされているか否かが判別される。 $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされていないときにはステップ301に進んで補正係数Kに対応した目標空燃比 $(A/F)_0$ が算出される。次いでステップ302では空燃比センサ22の出力電圧Vから現在の空燃比 $(A/F)$ が算出される。次いでステップ303では目標空燃比 $(A/F)_0$ と現在の空燃比 $(A/F)$ とが比較される。 $(A/F)_0 > (A/F)$ のときにはステップ304に進んでフィードバック補正係数Fから一定値 $\alpha$ が減算される。その結果、燃料噴射時間TAUが減少せしめられるために空燃比が大きくなる。これに対して $(A/F)_0 \leq (A/F)$ のときにはステップ305に進んでフィードバック補正係数Fに一定値 $\alpha$ が加算される。その結果、燃料噴射時間TAUが増大せしめられるために空燃比が小さくなる。このようにして空燃比 $(A/F)$ が目標空燃比 $(A/F)_0$ に維持されることになる。

次いでステップ306ではフィードバック補正係数Fの一定期間内における平均値が学習係数Gとされる。一方、ステップ300において $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされたと判断されたときにはステップ307に進んでフィードバック補正係数Fが1.0に固定される。

第13図は燃料噴射時間TAUの算出ルーチンを示しており、このルーチンは繰返し実行される。このルーチンはステップ404を除けば第9図に示すルーチンと同じである。

即ち、第13図を参照するとまず初めにステップ400において第2図に示すマップから基本燃料噴射時間TPが算出される。次いでステップ401ではリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であるか否かが判別される。リーン

混合気の燃焼を行うべき運転状態でないとき、即ち暖機運転時、又は加速運転時又は全負荷運転時のときにはステップ402に進んで補正係数Kが算出される。次いでステップ403では補正係数Kが $Kt$ とされ、次いでステップ404において燃料噴射時間 $TAU (=TP \cdot Kt \cdot F \cdot G)$ が算出される。このときには機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされる。

一方、ステップ401においてリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であると判別されたときはステップ405に進んで $NO_x$ 放出フラグがセットされているか否かが判別される。 $NO_x$ 放出フラグがセットされていないときにはステップ406に進んで補正係数Kが例えば0.6とされ、次いでステップ407において補正係数Kが $Kt$ とされた後にステップ404に進む。従ってこのときには機関シリンダ内にリーン混合気が供給される。一方、ステップ405において $NO_x$ 放出フラグがセットされたと判断されたときにはステップ408に進んで予め定められた値 $KK$ が $Kt$ とされ、次いでステップ404に進む。この値 $KK$ は1.1から1.2程度の値である。従ってこのときには機関シリンダ内にリッチ混合気が供給され、それによって $NO_x$ 吸収剤18に吸収されている $NO_x$ が放出されることになる。

前述したように学習係数Gはフィードバック補正係数Fの一定期間内における平均値を表わしている。このフィードバック補正係数Fはもともと1.0を中心として変動しているが例えば燃料噴射弁11のノズル口内にデポジットが堆積したとすると空燃比(A/F)を目標空燃比(A/F)<sub>0</sub>に維持するためにフィードバック補正係数Fは1.0よりも大きくなる。このようにフィードバック補正係数Fが1.0よりも大きくなるとそれに伴って学習係数Gが大きくなり、斯くしてフィードバック補正係数Fは常に1.0を中心として変動することになる。従ってこの場合、フィードバック補正係数Fを1.0に固定すると空燃比(A/F)は補正係数Kに対応した目標空燃比(A/F)<sub>0</sub>に一致する。第10図に示される実施例では第12図に示されるように $NO_x$ 放出フラグがセットされるとフィードバック補正係数Fが1.0に固定される。従ってこのとき機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は $KK$ に対応した空燃比に正確に一致せしめられることになる。

第14図に更に別の実施例を示す。この実施例ではケーシング19の出口側が排気管23を介して三元触媒24を内蔵した触媒コンバータ25に連結されている。この三元触媒24はよく知られているように空燃比が理論空燃比付近に維持されているときに $CO$ 、 $HC$ および $NO_x$ に対して高い浄化効率を発揮するがこの三元触媒24は空燃比がある程度リッチになっているときでも $NO_x$ に対して高い浄化効率を有する。第14図に示す実施例ではこの特性を利用して $NO_x$ を浄化するために $NO_x$ 吸収剤18の下流に三元触媒24を設けている。

即ち、前述したように $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ を放出すべく機関シリンダ内に供給される混合気をリッチにすると

$NO_x$ 吸収剤18に吸収されている $NO_x$ が $NO_x$ 吸収剤18から急激に放出される。このとき $NO_x$ は放出時に還元されるが全ての $NO_x$ が還元されない可能性がある。しかしながら $NO_x$ 吸収剤18の下流に三元触媒24を配置しておくことと $NO_x$ 放出時に還元されなかった $NO_x$ は三元触媒24により還元されることになる。従って $NO_x$ 吸収剤18の下流に三元触媒24を配置することによって $NO_x$ の浄化性能を一層向上させることができることになる。

第15図に更に別の実施例を示す。この実施例では排気マニホールド16と排気管17の間に三元触媒26を内蔵した更に別の触媒コンバータ27が配置されている。このように三元触媒26を排気ポート8の近くに配置すると三元触媒26は $NO_x$ 吸収剤18および三元触媒24に比べて温度の高い排気ガスと接触するために三元触媒26は $NO_x$ 吸収剤18および三元触媒24に比べて機関始動後急速に温度上昇する。従ってこのような三元触媒26を設けると機関始動後早い時期から三元触媒26によって機関暖機中に多量に発生する未燃 $HC$ 、 $CO$ を浄化することができることになる。

これまで述べた実施例では $NO_x$ 吸収剤としてアルカリ金属、アルカリ土類、希土類から選ばれた少なくとも一つと貴金属とをアルミナ上に担持した $NO_x$ 吸収剤18が用いられている。しかしながらこのような $NO_x$ 吸収剤18を用いる代りにアルカリ土類と銅の複合酸化物、即ち $Ba-Cu-O$ 系の $NO_x$ 吸収剤を用いることもできる。このようなアルカリ土類と銅の複合酸化物としては例えば $MnO_2 \cdot BaCuO_2$ を用いることができ、この場合、白金Pt或いはセリウムCeを添加することもできる。

この $MnO_2 \cdot BaCuO_2$ 系の $NO_x$ 吸収剤では銅Cuがこれまで述べた $NO_x$ 吸収剤18の白金Ptと同様な触媒作用をなし、空燃比がリーンのときには銅Cuにより $NO_x$ が酸化されて( $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ )硝酸イオン $NO_3^-$ の形で吸収剤内に拡散される。

一方、空燃比をリッチにすれば同様に吸収剤から $NO_x$ が放出され、この $NO_x$ は銅Cuの触媒作用によって還元せしめられる。しかしながら銅Cuの $NO_x$ 還元力は白金Ptの $NO_x$ 還元力に比べて弱く、従って $Ba-Cu-O$ 系の吸収剤を用いた場合にはこれまで述べた $NO_x$ 吸収剤18に比べて $NO_x$ 放出時に還元されない $NO_x$ 量が若干増大する。従って $Ba-Cu-O$ 系の吸収剤を用いた場合には第14図および第15図に示されるように吸収剤の下流に三元触媒24を配置することが好ましい。

第16図および第19図は本発明をディーゼル機関に適用した場合を示している。なお、第16図および第19図において第1図と同様な構成要素は同一の符号で示す。

ディーゼル機関では通常あらゆる運転状態において空気過剰率が1.0以上、即ち燃焼室3内の混合気の平均空燃比がリーンの状態で燃焼せしめられる。従ってこのとき排出される $NO_x$ は $NO_x$ 吸収剤18に吸収される。一方、 $NO_x$ 吸収剤18から $NO_x$ を放出すべきときには、 $NO_x$ 吸収剤18への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。この場



合、第16図に示す実施例では燃焼室3内の混合気の平均空燃比をリッチにすることにより $\text{NO}_x$ 吸収剤18への流入排気ガスの空燃比がリッチにされ、第19図に示される実施例では燃焼室3内の混合気の平均空燃比はリーンにしておいて $\text{NO}_x$ 吸収剤18上流の機関排気通路内に炭化水素を供給することにより $\text{NO}_x$ 吸収剤18への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。

第16図を参照するとこの実施例ではアクセルペダル51の踏み込み量に比例した出力電圧を発生する負荷センサ51が設けられ、この負荷センサ51の出力電圧はAD変換器52を介して入力ポート35に入力される。また、この実施例では吸気ダクト12内にスロットル弁53が配置され、このスロットル弁53は負圧ダイアフラム装置54のダイアフラム55に連結される。負圧ダイアフラム装置54のダイアフラム負圧室56は電磁切換弁57を介して大気又は負圧タンク58に選択的に連結され、一方、電子制御ユニット30の出力ポート36は駆動回路59を介して電磁切換弁57に接続される。電磁切換弁57はダイアフラム負圧室56を大気に連通している時間と負圧タンク58に連通している時間との比、即ちデューティー比DUTYが制御され、このデューティー比DUTYが大きくなるほどスロットル弁53の開度は小さくなる。

この実施例では $\text{NO}_x$ 吸収剤18から $\text{NO}_x$ を放出すべきときには燃料噴射弁11からの噴射量が最良の燃焼を得られる要求噴射量に対して一定量 $\Delta Q$ だけ増量され、同時に燃焼室3内の混合気の平均空燃比がリッチになるようにスロットル弁53が一定開度まで開弁せしめられる。即ち、燃料噴射弁11からの噴射量が最良の燃焼を得られる要求噴射量に対して一定量 $\Delta Q$ だけ増量されるとこの増分量 $\Delta Q$ は良好に燃焼されず、HCおよびCOの形で排気ポート8内に排出される。またこのときスロットル弁53の開弁作用により燃焼室3内に供給される空気量が減少せしめられるので排気ポート8内に排出される排気ガスの空燃比はリッチとなる。従って $\text{NO}_x$ 吸収剤18に流入する流入排気ガスの空燃比はリッチとなり、斯くして $\text{NO}_x$ 吸収剤18から $\text{NO}_x$ が放出されることになる。 $\text{NO}_x$ 吸収剤18から $\text{NO}_x$ を放出すべきときの燃料増量値 $\Delta Q$ およびスロットル弁53の開弁量は予め実験により求められる。

第17図は上述の制御を実行するために一定時間毎に実行される割込みルーチンを示している。

第17図を参照するとまず初めにステップ500において現在の機関回転数NEに $\Sigma \text{NE}$ を加算した結果が $\Sigma \text{NE}$ とされる。従ってこの $\Sigma \text{NE}$ は機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ501では累積回転数 $\Sigma \text{NE}$ が一定値SNEよりも大きいかが判別される。この一定値SNEは $\text{NO}_x$ 吸収剤18にその $\text{NO}_x$ 吸収能力の例えば50%の $\text{NO}_x$ 量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。 $\Sigma \text{NE} \leq \text{SNE}$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma \text{NE} > \text{SNE}$ のとき、即ち $\text{NO}_x$ 吸収剤18にその $\text{NO}_x$ 吸収能力の50%の $\text{NO}_x$ 量が吸収されていると推定されたときにはステップ502に

進む。ステップ502では排気ガス温Tが一定値 $T_1$ 、例えば200°Cよりも低いかが判別される。 $T < T_1$ のときには処理サイクルを完了し、 $T \geq T_1$ のときにはステップ503に進んで $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされる。 $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされると後述するように燃料噴射量が増量され、スロットル弁53が一定開度まで開弁せしめられる。

次いでステップ504ではカウント値Cが1だけインクリメントされる。次いでステップ505ではカウント値Cが一定値 $C_0$ よりも大きくなったかが否か、即ち例えば5秒間経過したかが判別される。 $C \leq C_0$ のときには処理ルーチンを完了し、 $C > C_0$ になるとステップ506に進んで $\text{NO}_x$ 放出フラグがリセットされる。 $\text{NO}_x$ 放出フラグがリセットされると後述するように燃料噴射量の増量作用が停止せしめられ、スロットル弁53が全開せしめられる。従って $\text{NO}_x$ 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比は5秒間リッチにされることになる。次いでステップ507において累積回転数 $\Sigma \text{NE}$ およびカウント値Cが零とされる。

第18図はメインルーチンを示している。

第18図は参照するとまず初めにステップ600において回転数センサ21および負荷センサ51の出力信号に基いて燃料噴射量Qが算出される。次いでステップ601において $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされているかが判別される。 $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされていないときにはステップ607に進んでデューティー比DUTYが零とされ、次いでステップ605に進んでスロットル弁53の制御が行われる。このときにはデューティー比DUTYが零であるのでスロットル弁53が全開状態に保持される。次いでステップ606において燃料噴射処理が行われ、このときの噴射量はステップ600において算出された噴射量Qとなる。

一方、ステップ601において $\text{NO}_x$ 放出フラグがセットされていると判断されたときにはステップ602に進んで噴射量の増量値 $\Delta Q$ が算出される。次いでステップ603では噴射量Qに増量値 $\Delta Q$ が加算されて新たな噴射量Qとされる。次いでステップ604ではデューティー比DUTYが算出される。次いでステップ605ではデューティー比DUTYにより定まる開度までスロットル弁53が開弁せしめられ、次いでステップ606ではステップ603で算出された噴射量Qに従って燃料噴射弁11から燃料が噴射される。

第19図に示す実施例では排気管17内に還元剤供給弁60が配置され、この還元剤供給弁60は供給ポンプ61を介して還元剤タンク62に連結される。電子制御ユニット30の出力ポート36は夫々駆動回路63,64を介して還元剤供給弁60および供給ポンプ61に接続される。還元剤タンク62内にはガソリン、イソオクタン、ヘキサン、ヘプタン、軽油、灯油のような炭化水素、或いは液体の状態で保存しうるブタン、プロパンのような炭化水素が充填されている。

この実施例では通常燃焼室3内の混合気は空気過剰のもとで、即ち平均空燃比がリーンの状態で燃焼せしめら

れており、このとき機関から排出された $\text{NO}_x$ は $\text{NO}_x$ 吸収剤18に吸収される。 $\text{NO}_x$ 吸収剤18から $\text{NO}_x$ を放出すべきときには供給ポンプ61が駆動されると共に還元剤供給弁60が開弁せしめられ、それによって還元剤タンク62内に充填されている炭化水素が還元剤供給弁60から排気管17に一定時間、例えば5秒間から20秒間程度供給される。このときの炭化水素の供給量は $\text{NO}_x$ 吸収剤18に流入する流入排気ガスの空燃比リッチとなるように定められており、従ってこのときに $\text{NO}_x$ 吸収剤18から $\text{NO}_x$ が放出されることになる。

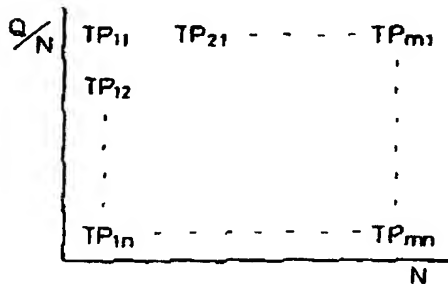
第20図はこの $\text{NO}_x$ 放出処理を実行するためのルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

第20図を参照するとまず初めにステップ700において現在の機関回転数NEに $\Sigma \text{NE}$ を加算した結果が $\Sigma \text{NE}$ とされる。従ってこの $\Sigma \text{NE}$ は機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ701では累積回転数 $\Sigma \text{NE}$ が一定値SNEよりも大きいかが判別される。この一定値SNEは $\text{NO}_x$ 吸収剤13にその $\text{NO}_x$ 吸収能力の例えば50%の $\text{NO}_x$ 量が吸収

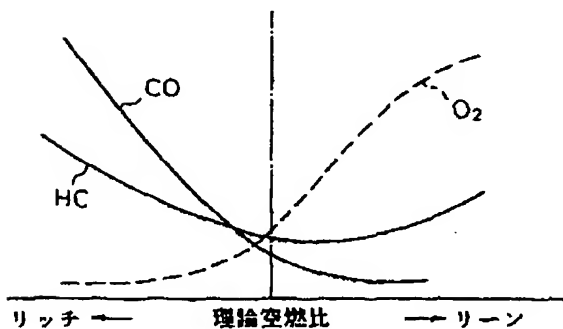
されていると推定される累積回転数を示している。 $\Sigma \text{NE} \leq \text{SNE}$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma \text{NE} > \text{SNE}$ のとき、即ち $\text{NO}_x$ 吸収剤18にその $\text{NO}_x$ 吸収能力の50%の $\text{NO}_x$ 量が吸収されていると推定されたときにはステップ702に進む。ステップ702では排気ガス温Tが一定値 $T_1$ 、例えば $200^\circ\text{C}$ よりも低いかが判別される。 $T < T_1$ のときには処理サイクルを完了し、 $T \geq T_1$ のときにはステップ703に進んで供給ポンプ61が一定時間、例えば5秒間から20秒間程度駆動される。次いでステップ704では還元剤供給弁60が一定時間、例えば5秒間から20秒間程度開弁せしめられ、次いでステップ705において累積回転数 $\Sigma \text{NE}$ が零とされる。

前述したように $\text{NO}_x$ 吸収剤18は温度が低下すると $\text{NO}_x$ を吸収しえなくなる。しかしながらこれまで述べたいずれの実施例においても機関運転中は常時 $\text{NO}_x$ 吸収剤18内を排気ガスが流通するので $\text{NO}_x$ 吸収剤18は比較的高温に保持される。従って機関運転中に発生する $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤18に良好に吸収できることになる。

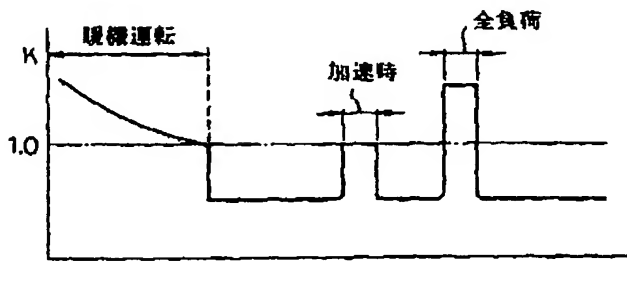
【第2図】



【第4図】

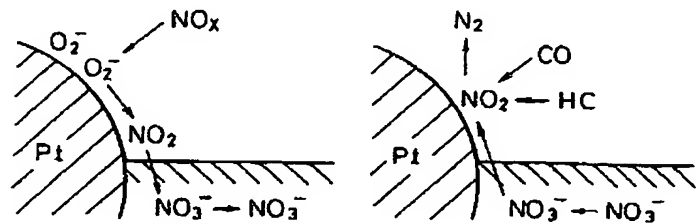


【第3図】

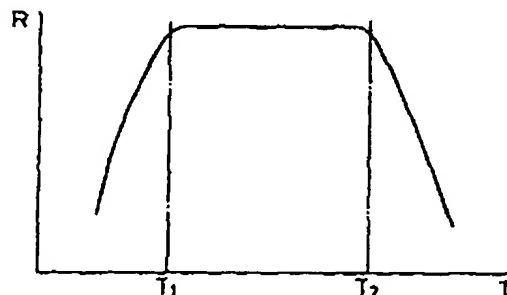


【第5図 (A)】

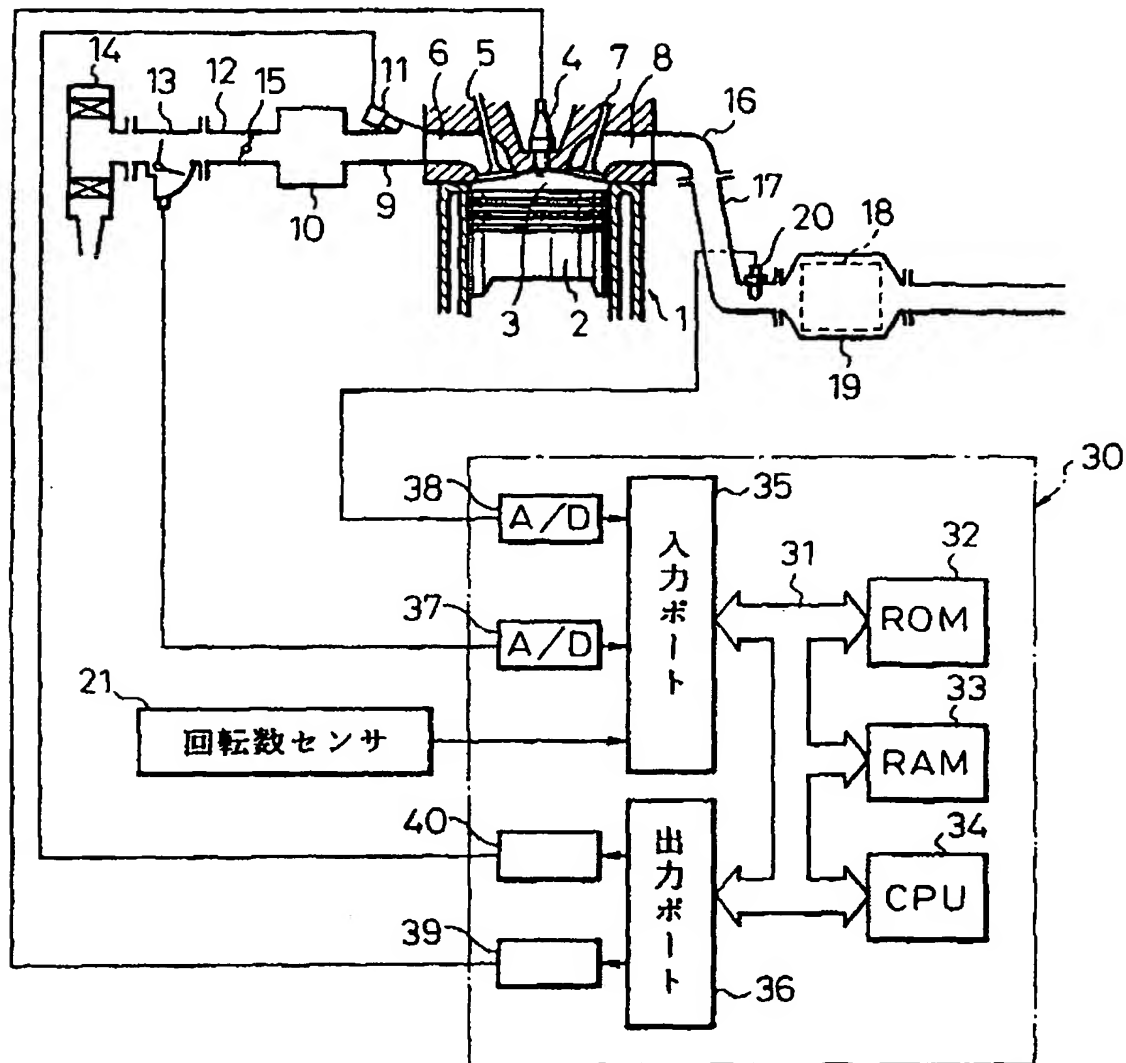
【第5図 (B)】



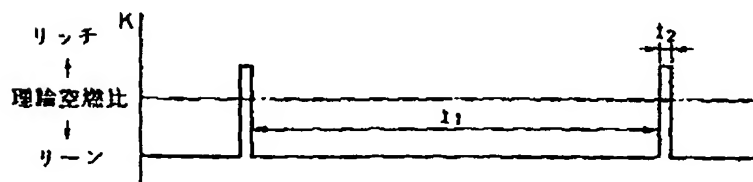
【第6図】



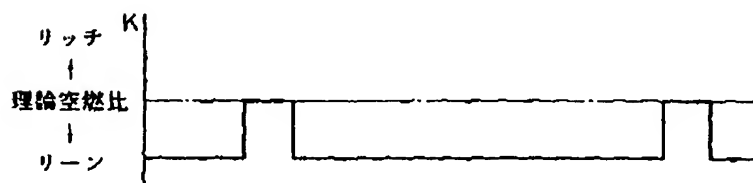
【第1図】



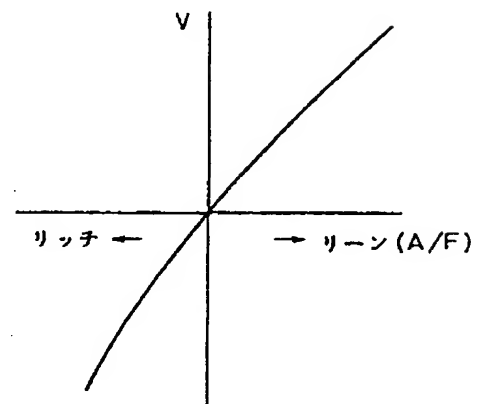
【第7図 (A)】



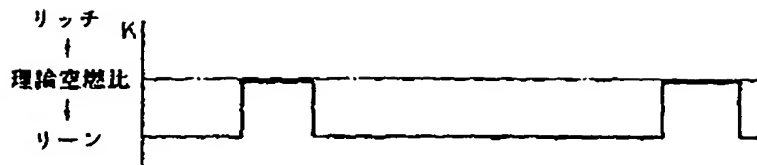
【第7図 (B)】



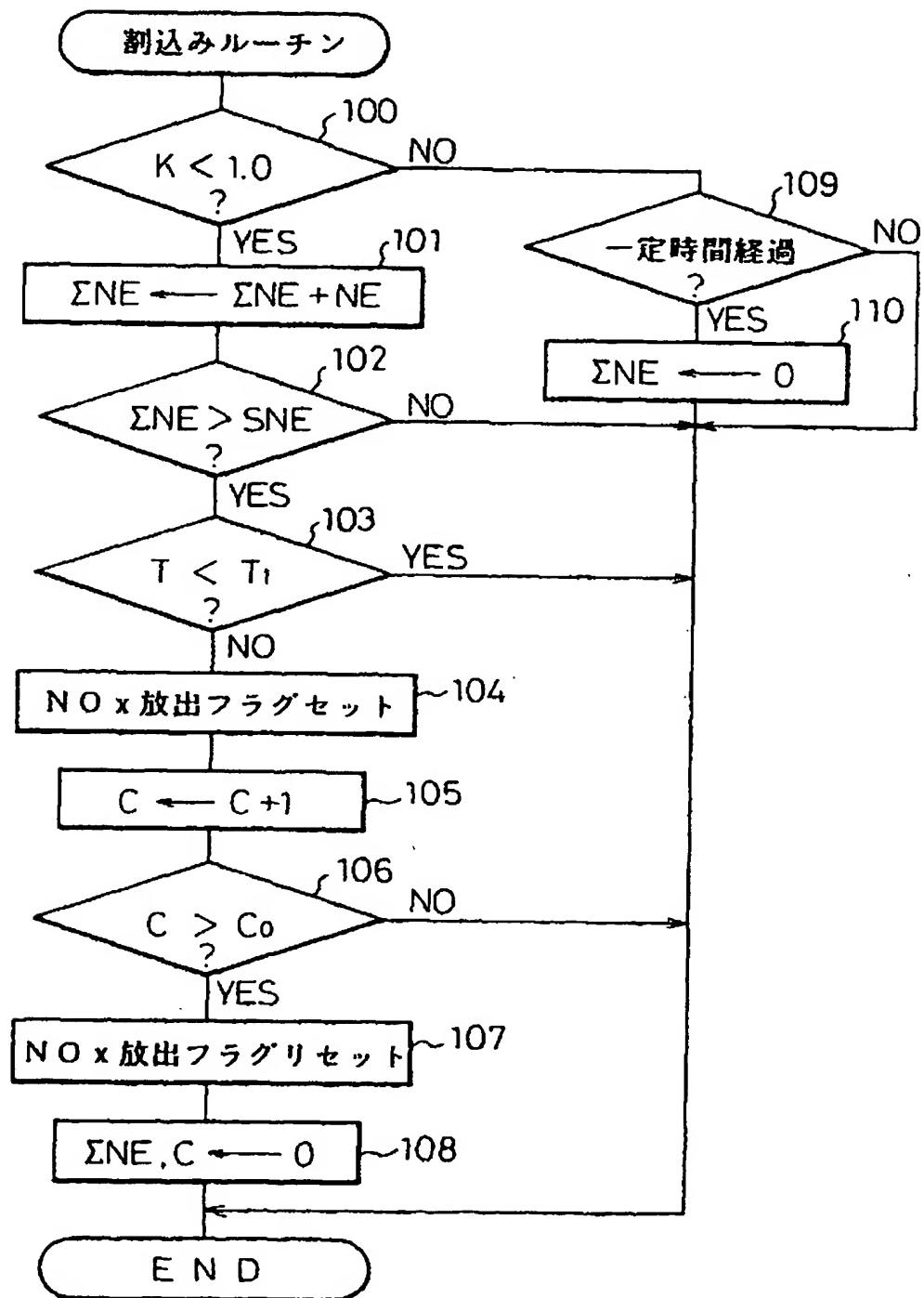
【第11図】



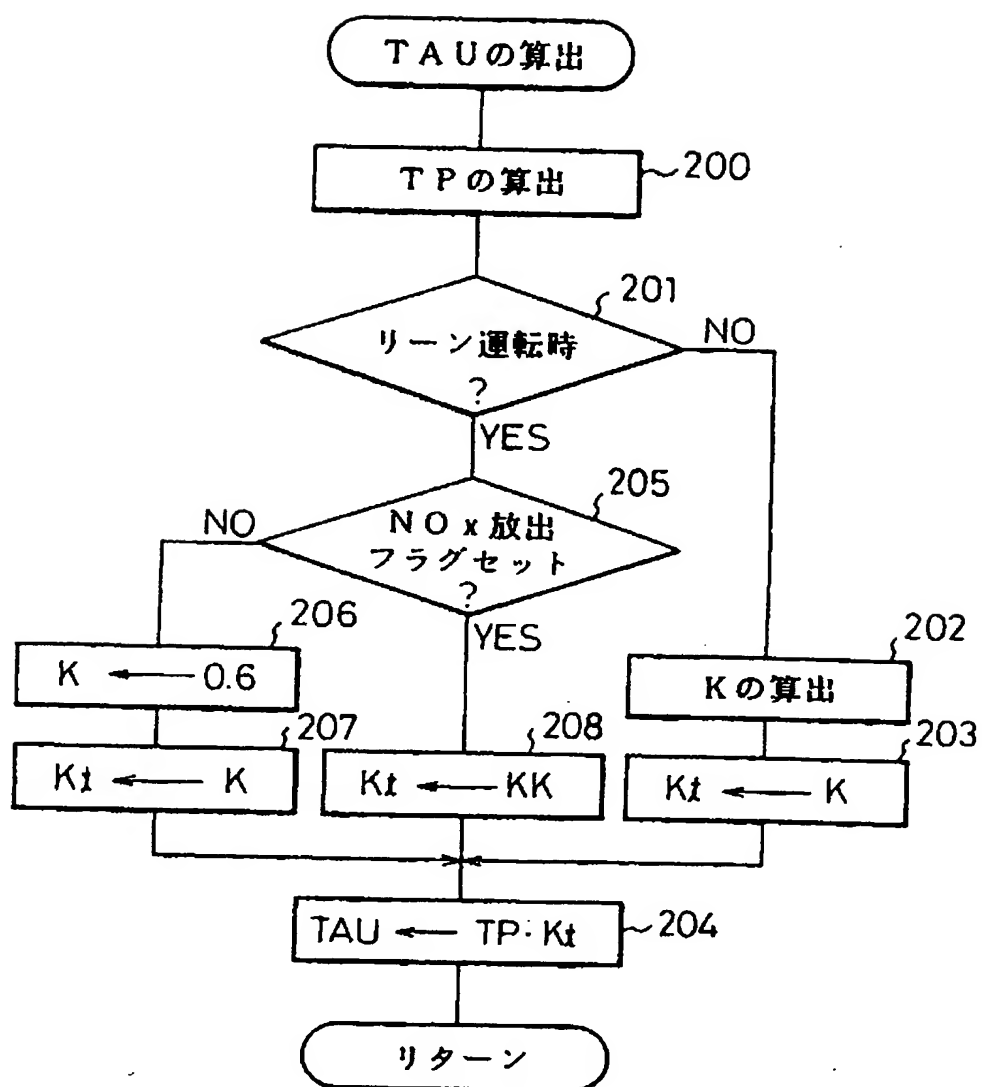
【第7図(C)】



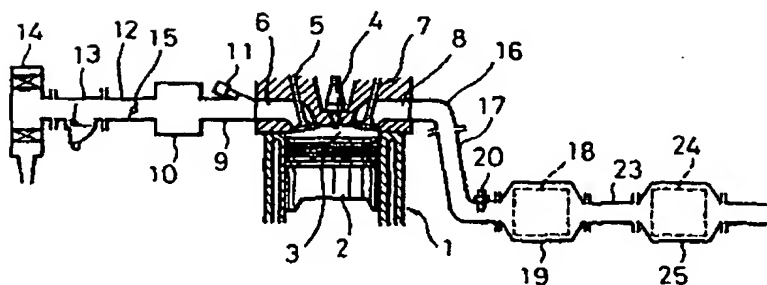
【第8図】



【第9図】

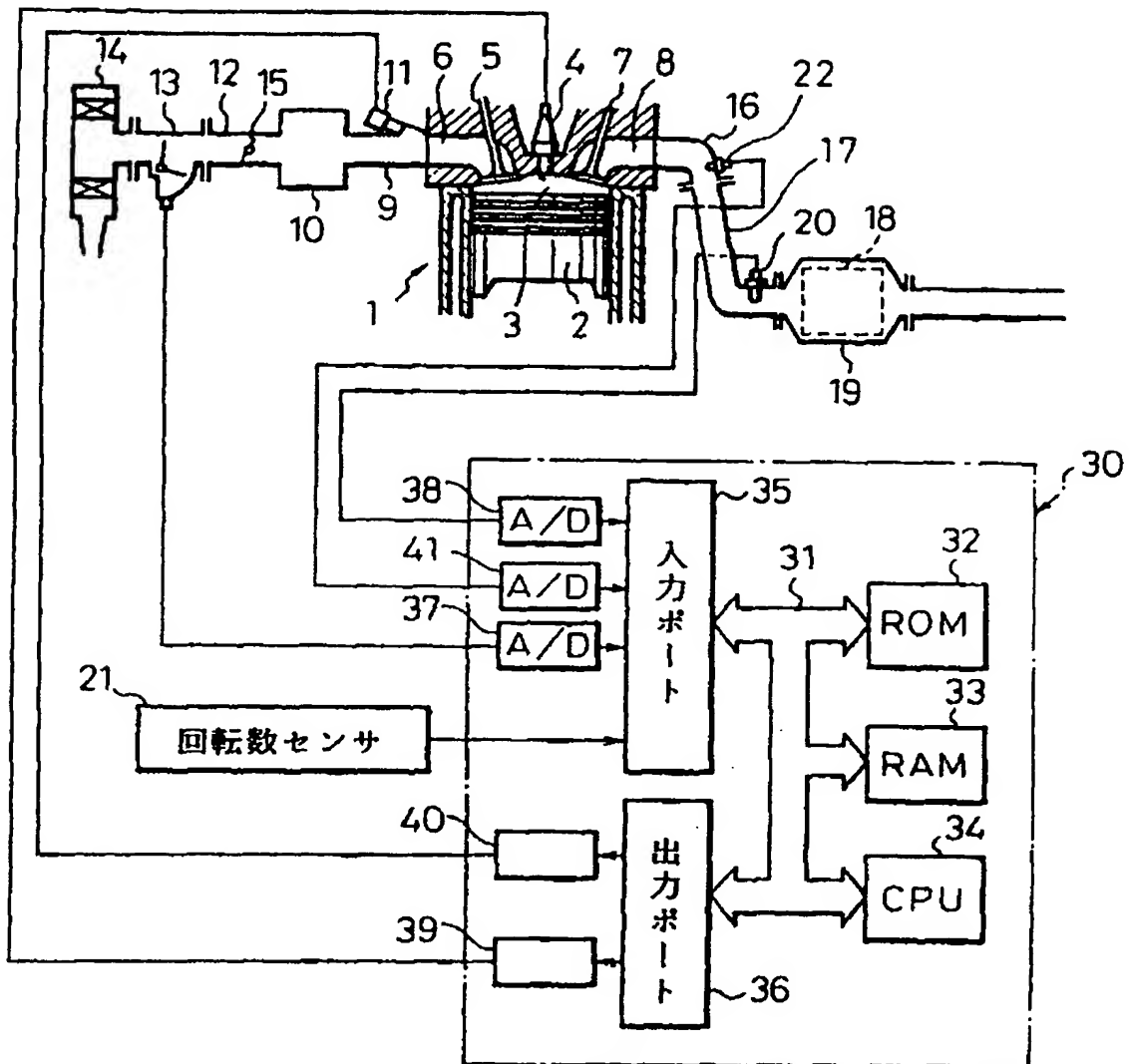


【第14図】

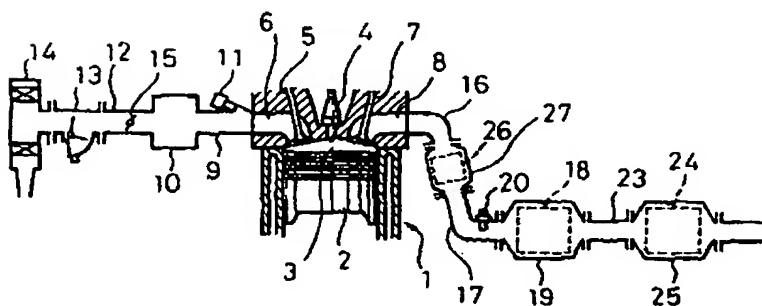




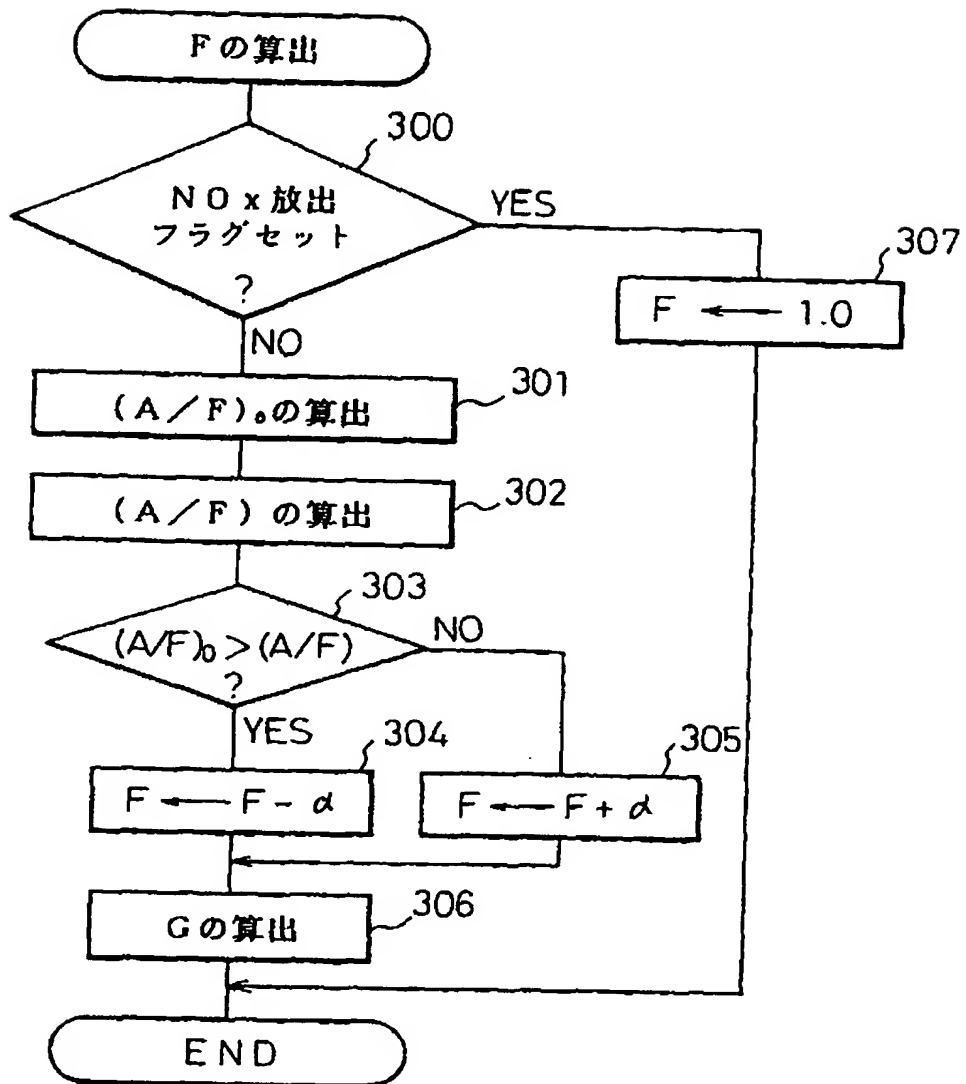
【第10図】



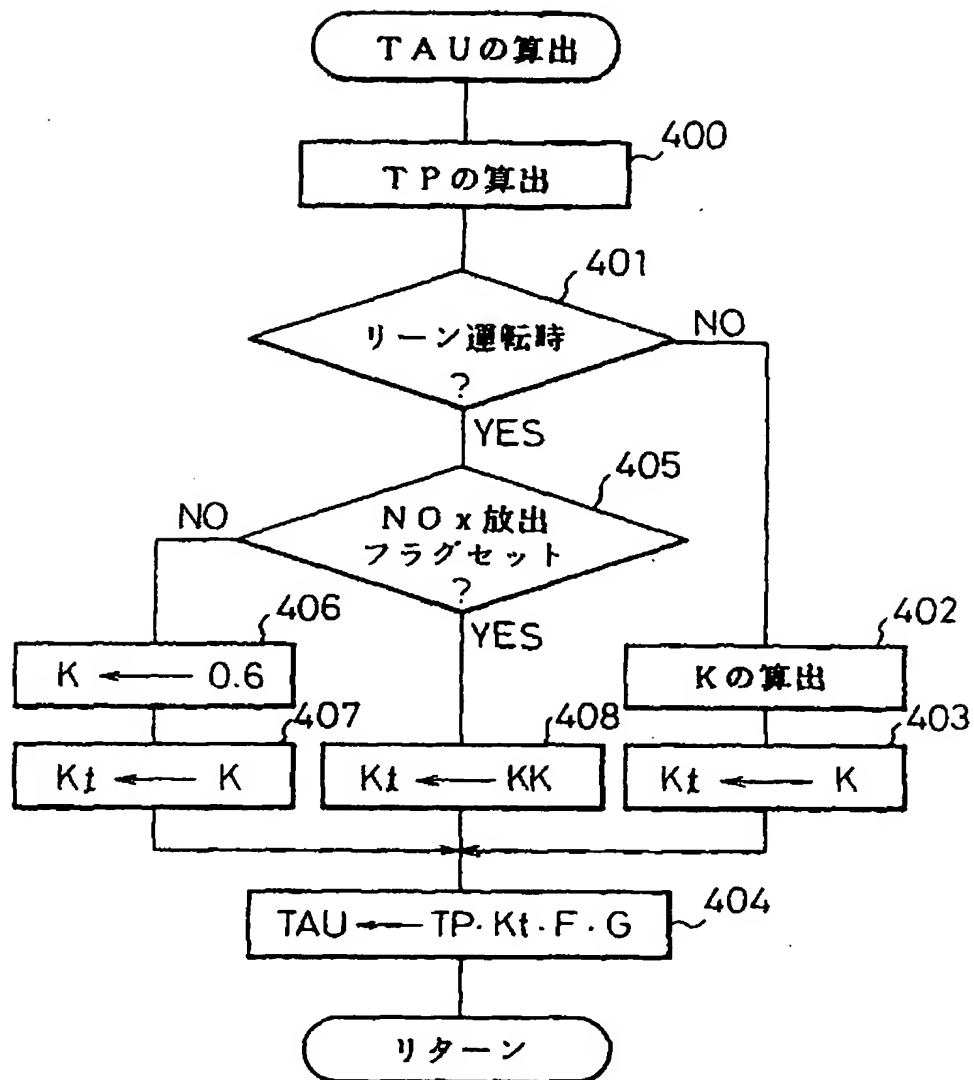
【第15図】



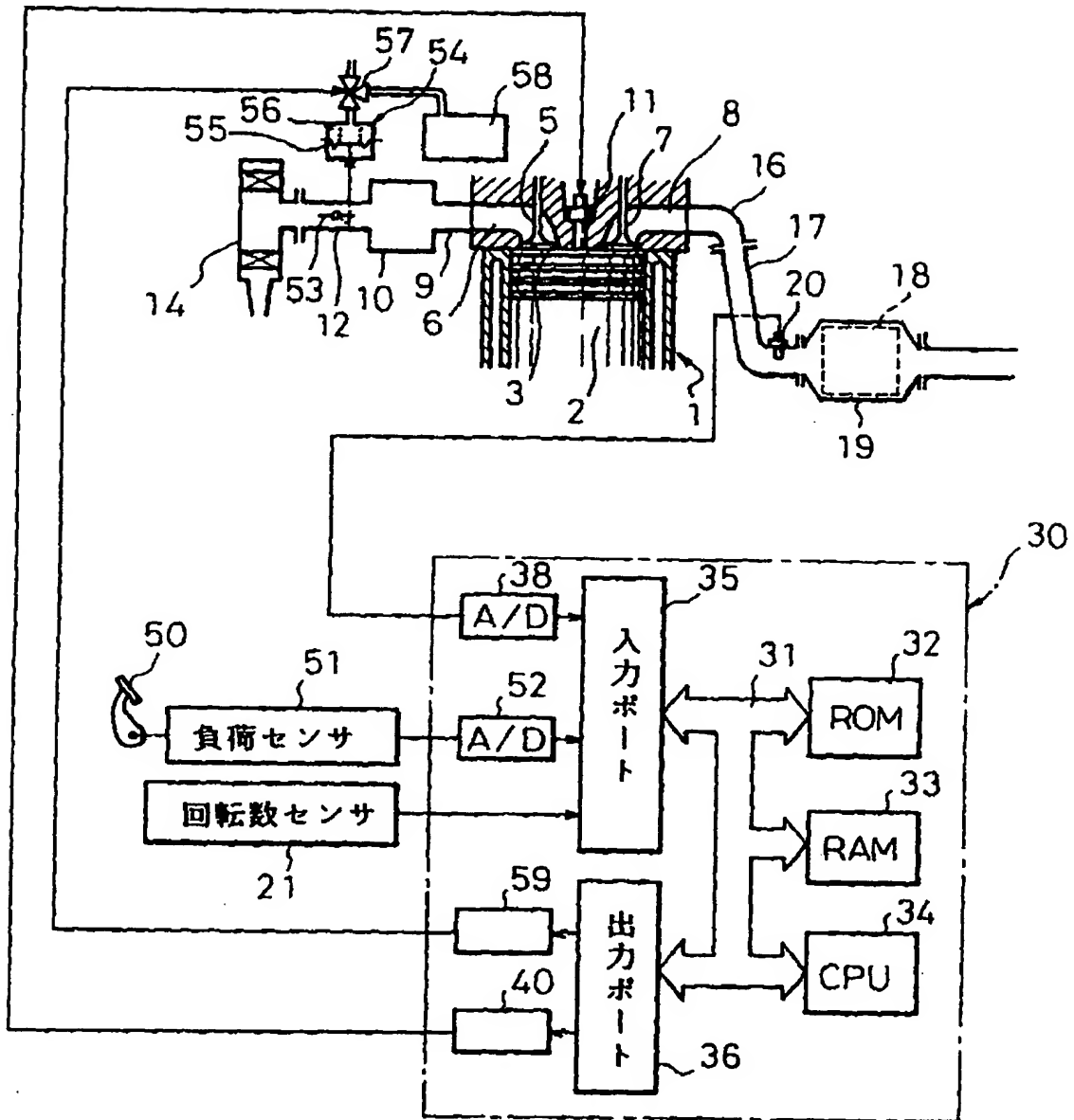
【第12図】



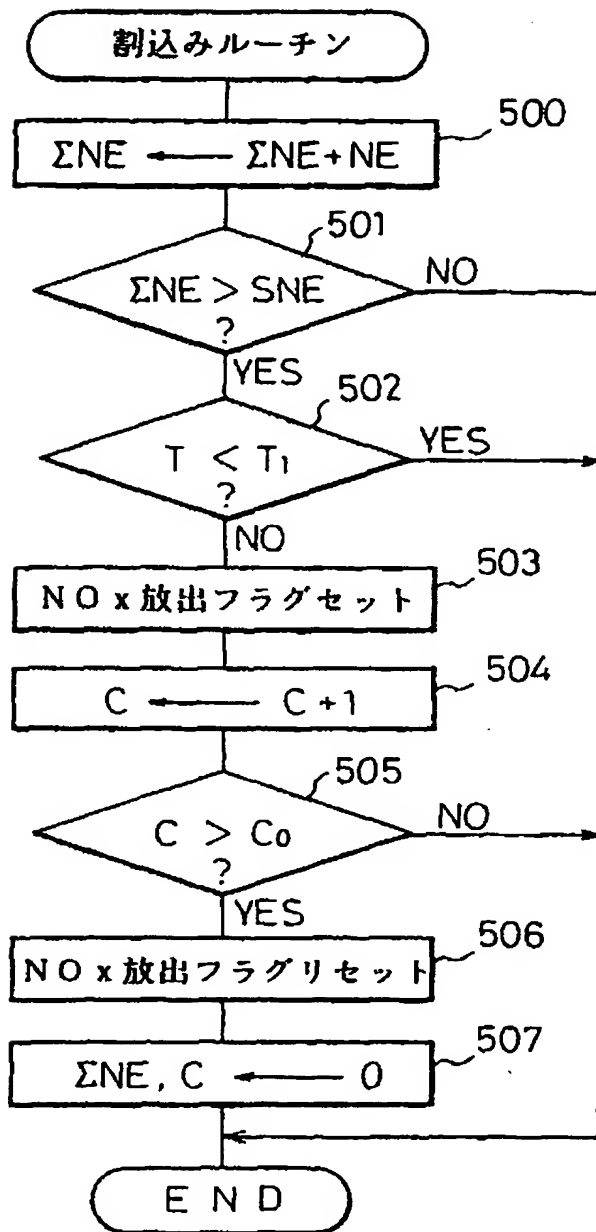
【第13図】



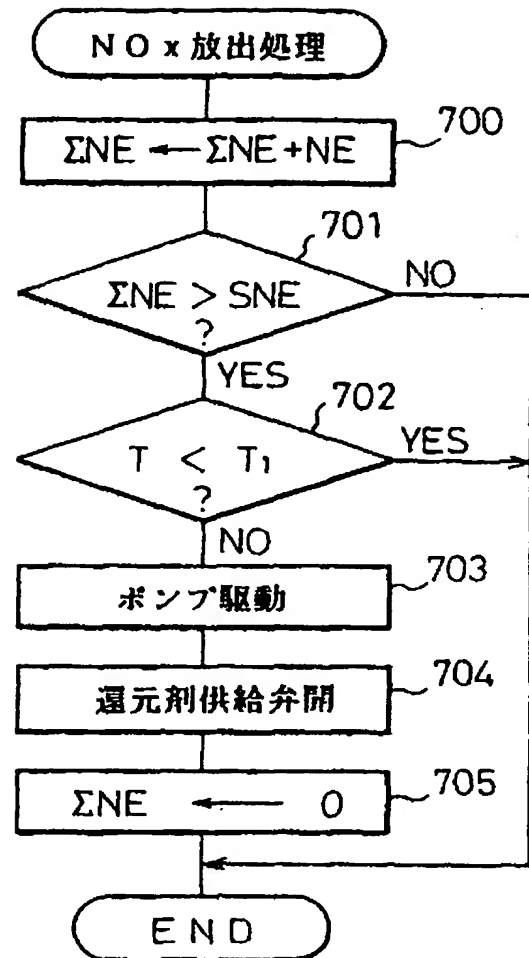
【第16図】



【第17図】



【第20図】

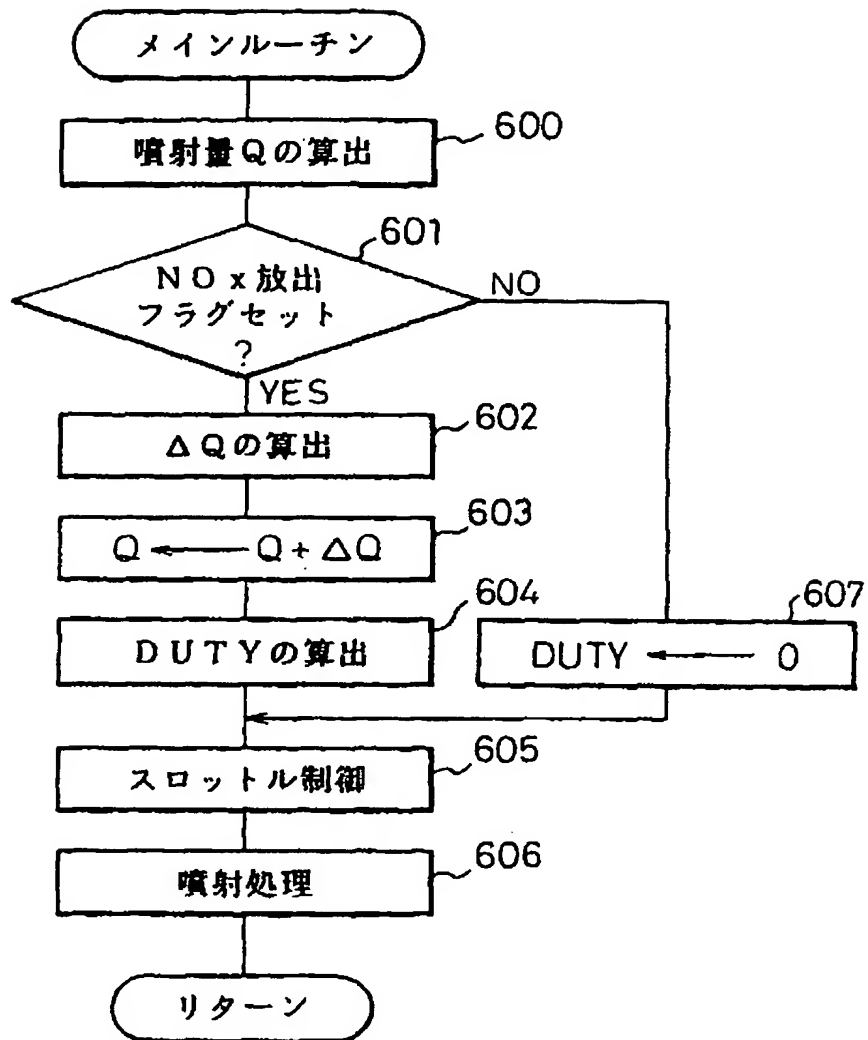


## 参照番号の一覧表

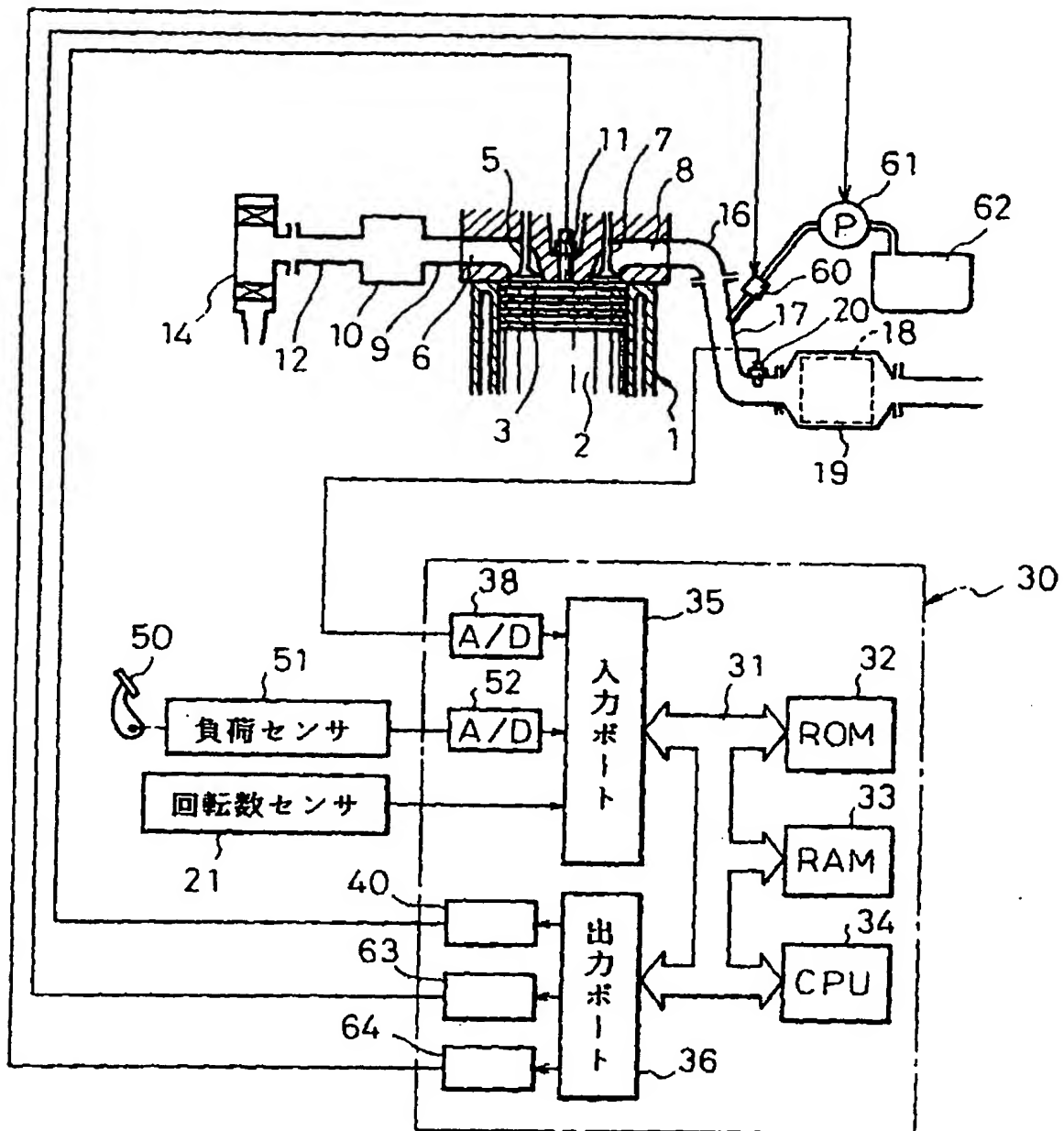
- 3 … 燃焼室
- 5 … 吸気弁
- 7 … 排気弁
- 17, 23 … 排気管
- 18 … NO<sub>x</sub> 吸収剤
- 20 … 温度センサ
- 24, 26 … 三元触媒



【第 1 8 図】



【第 1 9 図】



フロントページの続き

(72)発明者 広田 信也  
静岡県裾野市千福ヶ丘 2-26-5  
(72)発明者 小端 喜代志  
静岡県三島市芙蓉台 1-2-14

(56)参考文献 特開 平 4-224221 (JP, A)  
特開 昭59-188053 (JP, A)  
実開 平 4-1617 (JP, U)

(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）

(12)【公報種別】特許異議決定公報

(45)【発行日】平成 1 0 年（1 9 9 8）7 月 3 0 日

【種別】特許異議の申立についての決定

【全頁数】1 5

【異議番号】平成 9 年異議第 7 4 8 2 8 号

【管理番号】0 0 0 0 2 5 3 2

【異議決定分類】

P1651.121-Y :F01N

531-Y :F01N

534-Y :F01N

(11)【特許番号】第 2 6 0 0 4 9 2 号

(73)【特許権者】

【識別番号】

【氏名又は名称】トヨタ自動車株式会社

【住所又は居所】愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

【異議申立人】

【氏名又は名称】田辺 徹

【住所又は居所】東京都港区虎ノ門 2 - 8 - 1 虎ノ門電気ビル

【異議決定日】平成 1 0 年 1 月 6 日

【合議体】

【審判長】蓑輪 安夫

【審判官】高橋 美実

【審判官】久保田 健

【決定の表示】

特許第 2 6 0 0 4 9 2 号「内燃機関の排気浄化装置」の請求項 1 ないし 3 3 に  
係る特許について、次のとおり決定する。

【結論】

特許第 2 6 0 0 4 9 2 号の請求項 1 ないし 3 3 に係る特許を維持する。

## 【理由】

## I. 本件発明

本件特許第2600492号の請求項1～33に係る発明（出願日：平成4年10月2日（PCT/JP92/01279）、優先権主張：平成3年10月3日、平成3年10月4日）、（平成9年1月29日設定登録）は、特許明細書及び図面の記載からみて、それぞれ特許請求の範囲に記載された次のとおりのもものと認める。

「【請求項1】流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{NO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、機関運転中常時 $\text{NO}_x$ 吸収剤に排気ガスを流通させておき、 $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスがリーンのときに $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収された $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときに $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出するようにした内燃機関の排気浄化装置。

【請求項2】 $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスをリッチにすることによって $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収されている $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出させるようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項3】 $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスをほぼ理論空燃比にすることによって $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収されている $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出させるようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項4】 $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比がリーンにされて $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ が吸収せしめられている時間が $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出するために $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられる時間の50倍以上である請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項5】 $\text{NO}_x$ 吸収剤に $\text{NO}_x$ が吸収させているときに $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスの空燃比が18.0以上である請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項6】 $\text{NO}_x$ 吸収剤がカリウム、ナトリウム、リチウム、セシウムからなるアルカリ金属、バリウム、カルシウムからなるアルカリ土類、ランタン、イットリウムからなる希土類から選ばれた少なくとも1つと、白金とを含む請求項

1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 7】 $\text{NO}_x$  吸収剤がバリウム、銅の複合酸化物からなる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 8】機関燃焼室内に形成される混合気の空燃比を制御する空燃比制御手段を具備し、該空燃比制御手段により機関燃焼室内に形成される混合気の空燃比を制御することによって $\text{NO}_x$  吸収剤への $\text{NO}_x$  の吸収および $\text{NO}_x$  吸収剤からの $\text{NO}_x$  の放出を制御するようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 9】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$  吸収剤に $\text{NO}_x$  を吸収させるべきときには燃焼室内に形成される混合気の空燃比をリーンにし、 $\text{NO}_x$  吸収剤から $\text{NO}_x$  を放出させるべきときには燃焼室内に形成される混合気の空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項 8 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 10】内燃機関がガソリン機関からなり、上記空燃比制御手段は機関に供給される燃料量を制御して $\text{NO}_x$  吸収剤への $\text{NO}_x$  の吸収および $\text{NO}_x$  吸収剤からの $\text{NO}_x$  の放出を制御する請求項 9 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 11】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$  吸収剤に $\text{NO}_x$  を吸収させるべきときには燃焼室内に形成される混合気の空燃比を 18.0 以上のほぼ一定のリーン空燃比に維持する請求項 10 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 12】機関の運転状態に応じて定まる燃料量を予め記憶している記憶手段を具備し、上記空燃比制御手段は該記憶手段に記憶されている燃料量に基づいて機関に供給される燃料量を定める請求項 10 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 13】機関の運転状態に応じて定まる基本燃料量を予め記憶している記憶手段と、機関排気通路内に設けられて排気通路内を流れる排気ガスの空燃比を検出する空燃比センサとを具備し、上記空燃比制御手段は該空燃比センサの出力信号に応じて変化するフィードバック補正係数によって排気ガスの空燃比が目標空燃比となるように基本燃料量を補正する請求項 10 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 14】上記空燃比制御手段は $\text{NO}_x$  吸収剤に $\text{NO}_x$  を吸収すべきときに



上記フィードバック補正係数によって排気ガスの空燃比が目標リーン空燃比となるように基本燃料量を補正すると共に該フィードバック補正係数が基準値を中心として変動するように該フィードバック補正係数を学習係数により補正し、 $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{NO}_x$  を放出すべきときにはフィードバック補正值を該基準値に固定すると共に学習係数と基本燃料量に基いて機関に供給される燃料量を定める請求項 13 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 15】内燃機関が燃焼室内に燃料を噴射する燃料噴射弁と、機関吸気通路内に配置されたスロットル弁とを具備したディーゼル機関からなり、上記空燃比制御手段は燃料噴射弁からの噴射量とスロットル弁開度とを制御して  $\text{NO}_x$  吸収剤への  $\text{NO}_x$  の吸収および  $\text{NO}_x$  吸収剤からの  $\text{NO}_x$  の放出を制御する請求項 9 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 16】上記空燃比制御手段は  $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{NO}_x$  を放出すべきときに上記噴射量を増大させ、上記スロットル弁開度を減少させる請求項 15 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 17】機関燃焼室から排出されて  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を機関排気通路内で制御する空燃比制御手段を具備し、該空燃比制御手段により  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を制御することによって  $\text{NO}_x$  吸収剤への  $\text{NO}_x$  の吸収および  $\text{NO}_x$  吸収剤からの  $\text{NO}_x$  の放出を制御するようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 18】上記空燃比制御手段は  $\text{NO}_x$  吸収剤に  $\text{NO}_x$  を吸収させるべきときには  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの空燃比をリーンにし、 $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{NO}_x$  を放出させるべきときには  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項 17 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 19】上記空燃比制御手段は  $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{NO}_x$  を放出させるべきときに機関排気通路内に還元剤を供給する請求項 18 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 20】上記還元剤が炭化水素からなる請求項 19 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 21】上記炭化水素がガソリン、イソオクタン、ヘキサン、ヘプタン

、ブタン、プロパン、軽油、灯油から選ばれた少くとも一つからなる請求項 2 0 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 2】 $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの空燃比がリーンにされて  $\text{NO}_x$  吸収剤に  $\text{NO}_x$  が吸収せしめられている期間が予め定められた第 1 の設定期間を越えたときに  $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{NO}_x$  を放出すべく予め定められた第 2 の設定期間だけ  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下せしめる  $\text{NO}_x$  放出制御手段を具備した請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 3】上記  $\text{NO}_x$  放出制御手段は  $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{NO}_x$  を放出すべきときに  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの空燃比を理論空燃比又はリッチにする請求項 2 2 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 4】上記  $\text{NO}_x$  放出制御手段が  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収された  $\text{NO}_x$  量を推定する  $\text{NO}_x$  量推定手段を具備し、該  $\text{NO}_x$  放出制御手段は該  $\text{NO}_x$  量推定手段により推定された  $\text{NO}_x$  量が予め定められた設定量を越えたときに上記第 1 の設定期間が経過したと判断する請求項 2 2 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 5】上記  $\text{NO}_x$  量推定手段は機関回転数の累積値が予め定められた設定値を越えたときに  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収された  $\text{NO}_x$  量が上記設定量を越えたと判断する請求項 2 4 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 6】上記  $\text{NO}_x$  量推定手段は機関燃焼室内に形成される混合気の実燃比が一定時間以上理論空燃比又はリッチに維持されたときには  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収されているほぼ全部の  $\text{NO}_x$  が放出されたと判断する請求項 2 4 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 7】上記第 2 の設定期間がほぼ 2 0 秒以下である請求項 2 2 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2 8】上記  $\text{NO}_x$  放出制御手段が  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの温度を検出する温度センサを具備し、更に該  $\text{NO}_x$  放出制御手段は  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの温度が  $\text{NO}_x$  吸収剤により  $\text{NO}_x$  を吸収しうる限界温度よりも低くなったときには  $\text{NO}_x$  吸収剤に  $\text{NO}_x$  が吸収せしめられている期間が上記第 1 の設定期間を越えたとしても  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させるのを禁止する禁止手段を具備した請求項 2 2 に記載の内燃機関の排気浄化

装置。

【請求項 2 9】上記  $\text{NO}_x$  放出制御手段は上記禁止手段により  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられた後に  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガスの温度が上記限界温度よりも高くなったときにはただちに  $\text{NO}_x$  吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下せしめる請求項 2 8 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3 0】 $\text{NO}_x$  吸収剤下流の機関排気通路内に少くとも  $\text{NO}_x$  を還元する触媒を配置した請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3 1】上記触媒が三元触媒からなる請求項 3 0 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3 2】 $\text{NO}_x$  吸収剤上流の機関排気通路内に  $\text{HC}$  および  $\text{CO}$  を浄化する触媒を配置した請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3 3】上記触媒が三元触媒からなる請求項 3 2 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

## II. 申立ての理由

これに対して、申立人は、

1. 本件請求項 1 に係る発明は、明細書に当業者が容易に実施し得る程度に記載されておらず、また、本件特許発明が特許請求の範囲に適法に記載されていないから、明細書の記載は特許法第 3 6 条第 4, 5 項に規定する要件を満たしていない（以下、「主張 1」いう。）、

2. 本件請求項 1 ～ 3 3 項に係る発明は、本件特許出願前に頒布された刊行物に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第 2 9 条第 2 項の規定により特許を受けることができないものである（以下、「主張 2」という。）、特に、具体的には、請求項 1 に係る発明について、実質的に同一の発明を開示した甲第 2, 9, 1 0, 1 1 号証に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものである、旨主張し、次の甲第 1 ～ 1 3 号証を提出している。

①甲第 1 号証…特開昭 6 1 - 1 1 2 7 1 5 号公報

②申第 2 号証…「触媒」第 3 3 巻第 2 号、触媒学会、平成 3 年 3 月 1 0 日発行、

(第87～90頁) (第67回CATSJミーティング、アブストラクト: No. A9)

③甲第3号証…特開昭64-30643号公報

④甲第4号証…特開平2-149346号公報

⑤甲第5号証…特開平3-89942号公報

⑥甲第6号証…特開平3-131345号公報

⑦甲第7号証…特開平3-202157号公報

⑧甲第8号証…特開昭60-164642号公報

⑨甲第9号証…触媒学会が平成2年1月25日に主催した小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」の講演要旨「酸素欠陥を有する複合酸化物を用いたNO除去」(第41～42頁)

▲○10▼甲第10号証…平成2年10月4～5日、触媒学会・日本化学会共催、第66回触媒討論会(A)講演予稿集、(日本化学会の図書館による1990年9月12日印)

⑩ 甲 第 1 1 号 証 … P E C - 8 9 T 1 3 「デ ィ ー ゼ

ルエンジン用NO<sub>x</sub>分解触媒に関する調査報告書」平成2年3月発行(第48-66頁)

⑪ 甲 第 1 2 号 証 … 社 団 法 人 自 動 車 技 術 会 発 行 「学

術講演会前刷集841-841001～841037-」昭和59年5月22～23日開催、武田他発表「セントラルインジェクションシステム(Ci)の開発」(第25～28頁)

⑫ 甲 第 1 3 号 証 … 社 団 法 人 自 動 車 技 術 会 発 行 「『

乗用車用低燃費エンジンの新しい研究開発』シンポジウム」昭和55年7月4

日開催、畑中他発表「ホンダ新エンジンシステムCVCC-11について」(第38～46頁)

### III. 主張1について

申立人は、明細書の記載が特許法第36条第4、5項に規定された要件を満たさない理由として、以下①、②を挙げている。

①排気ガス中には、NOのほかにHC、COが含まれている。本件特許のNO<sub>x</sub>吸収剤は還元触媒の機能を有しているので、排気ガス中の酸素濃度を低下させると、HC、COとO<sub>2</sub>との反応だけでなく、HC、COとNO<sub>x</sub>との反応が起こるようになる。吸収剤の中のNO<sub>x</sub>は、最終的にはこのHC、COとの反応によってN<sub>2</sub>に還元される。このとき吸収剤中のNO<sub>x</sub>が吸収剤の表面からHC、COと反応していったN<sub>2</sub>に還元されたのか、それとも吸収剤から放出されてからHC、COと反応してN<sub>2</sub>に還元されたのかは確かめようがない。この点について、本件特許明細書には、当業者が実施できる程度に説明がなされていない。

②「機関運転中常時」という条件を満たすことを前提に考えると、必要に応じてNO<sub>x</sub>を放出するためには、酸素濃度を低下させることに加えて他の手段が必要であることは明らかであるが、本件特許の明細書特に特許請求の範囲に、この点に関する記載がない。

そこで、先ず上記①の理由について検討する。

「NO<sub>x</sub>が吸収剤の表面からHC、COと反応して」N<sub>2</sub>に還元されたものか、  
「吸収剤から放出されてからHC、COと反応して」N<sub>2</sub>に還元されたものか、  
いずれかについて確かめようがないとしても、吸収剤中のNO<sub>x</sub>がHC、COと反応してN<sub>2</sub>に還元されれば、吸収剤中のNO<sub>x</sub>が放出されてNO<sub>x</sub>の吸収機能を回復するものであるから、上記いずれかによるものか確かめる手段あるいは方法が記載されていないとしても、そのことをもって明細書の記載が特許法第36条第4項に規定する要件を満たさないとはできない。

次に上記②の理由について検討する。

「機関運転中常時NO<sub>x</sub>吸収剤に排気ガスを流通させて」おくことにより、通常NO<sub>x</sub>吸収剤は活性に必要な温度に維持でき、NO<sub>x</sub>吸収剤は排気ガス中のHC、COの存在下でNO<sub>x</sub>を放出するものと認められるから、明細書特に特許請求



の範囲に必要な構成が記載されていないとすることはできない。

以上のとおりであるから、申立人の主張 1 は採用できない。

#### IV. 主張 2 について

(刊行物に記載された発明)

上記甲第 1 ～ 13 号証にはそれぞれ以下の事項が記載されているものと認められる。

##### 1. 甲第 1 号証

第 1 頁下左欄第 5 ～ 9 行に、ディーゼル機関の排気浄化装置において機関排気通路に  $C_o$ ,  $F_e$ ,  $N_i$  から選ばれた少くとも 1 つの金属と希土類元素と白金族金属からなる  $NO_x$  還元触媒を配置することが記載され、第 2 頁右下欄第 19 行～第 3 頁左上欄第 3 行には、担体上に  $C_o$ ,  $F_e$ ,  $N_i$  から選ばれた少くとも一つの金属と希土類 ( $La$ ,  $Th$ ,  $Ce$  等) と白金族金属 ( $Pt$ ,  $Rh$ ,  $Ru$ ,  $Pd$ ,  $Os$ ,  $Ir$  等) の三成分からなる触媒が担持されることが記載され、また、第 3 頁下右欄第 15 行～第 4 頁上左欄第 5 行には、絞り弁 25 を絞ると機関シリンダ内に供給される過剰な空気量が減少し、その結果、排気ガスの温度が上昇するが、絞り弁 25 を絞りすぎると燃焼が悪化すること、どの程度絞ると燃焼が悪化するか、燃焼が悪化しない範囲で最も排気ガス温が高くなるかもはじめからわかっており、燃焼が悪化しない範囲で最も排気ガス温が高くなる絞り弁 25 の開度と、機関回転数および機関負荷との関係は予め ROM 17 内に記憶されており、ステップ 46 ではこの関係に従って絞り弁 25 の開度が制御されることが記載されている。

##### 2. 甲第 2 号証

第 87 頁左欄第 1 ～ 2 行には「小規模発生源から排出される窒素酸化物を効果的に低減する簡便な浄化プロセスが注目されて」と、同頁左欄第 5 ～ 7 行には「複合酸化物のいくつかは気相の  $NO$  分子をバルク内に吸収することが報告されている」と、同頁左欄第 8 ～ 12 行には「種々の  $Cu$  系複合酸化物の  $NO$  除去能を調べた結果、 $Cu$  系複合酸化物が気相  $NO$  を効果的に吸収除去することを見出した。吸収法は、気相からの低濃度  $NO$  除去と分離濃縮に有効であるが、その吸収速度や吸収量、共存ガス、吸収剤の再生法などに関して詳細な検討を要する。

」と記載され、また、同頁右欄第10行～第88頁左欄第4行には「図1に1000ppmNO/N<sub>2</sub>ガスを供給しながら試料を5deg/minで昇温した場合の出口ガスにおけるNO除去率を示す。200～400℃において100%近いNO除去率が達せられたが、400℃以上ではNO除去は全く認められず、逆に供給量以上のNOが試料より放出された。放出されたNOは試料表面への吸着量よりも著しく多量であり、除去量と放出量が等しいことからBa-Cu-O試料によるNO除去は、酸化物バルク中へのNO吸収に起因すると考えられる。」と記載されている。これらの記載から、甲第2号証には、

“小規模発生源から排出される窒素酸化物を低減する浄化プロセスが注目されて研究が進められており、Ba-Cu-O系複合酸化物は気相NOを効果的に吸収除去し、200～400℃において100%近いNO除去率が達せられ、400℃以上では逆にNOを試料より放出することが、実験により確認された”点が記載されているものと認められる。

### 3. 甲第3号証

特許請求の範囲第1、2、4項には、アルカリ土類金属と希土類と銅族の金属を含むNO<sub>x</sub>分解触媒を内燃機関を有する自動車の排ガス通路中に排ガス浄化用触媒として設置することが記載されている。また、図面には、排気通路の上流側に酸化触媒2を配置し、下流側にNO<sub>x</sub>分解触媒3を設置したものが示されている。

### 4. 甲第4号証

特許請求の範囲には、La, Ce, Pr, Ndの少なくとも1種と、Sr及び/又はBaとを含む複合酸化物を有する排気ガス浄化用触媒が記載され、第1頁下左欄第19～20行には、空燃比がリーン側の酸素過剰雰囲気においてもNO<sub>x</sub>を高率に浄化できる排気ガス浄化用触媒として用いることが記載され、また、第2頁下左欄16～17行に銅が必須成分であることが記載されている。

### 5. 甲第5号証

特許請求の範囲には、ゼオライトに銅イオン及び希土類元素を担持させた排ガス浄化触媒を用いて、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰の排ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を除去することが記載されてい

る。

#### 6. 甲第6号証

特許請求の範囲第1～2項には、ゼオライトに銅とカルシウム、ストロンチウム、バリウム等アルカリ土類金属の1種以上を担持して排ガス浄化用触媒とすることが記載され、第1頁下左欄第18～20行には、自動車等の内燃機関の排ガス中の窒素酸化物を除去するために使用されることが記載され、第2頁上右欄第3～7行には、酸素過剰雰囲気下において優れた浄化能を有することが記載され、また、第4頁上左欄第4～11行には、この発明に係る触媒は排気ガス中の $\text{NO}_x$ を未燃焼の炭化水素あるいは部分的に燃焼して生成した含酸素有機化合物と反応させて浄化するものであり、この炭化水素等は、排気ガス中に残留するものでよいが、炭化水素等が反応を行なわせるのに必要な量よりも不足している場合には、排気中に外部より炭化水素等を添加するのが良いことが記載され、第5頁下左欄第1～6行には、本実施例触媒をリーンバーンエンジンを搭載した車のエンジン排気系に装着したことが記載されている。

#### 7. 甲第7号証

特許請求の範囲には、ゼオライトに銅とアルカリ土類金属の1種以上と希土類金属の1種以上とを担持した触媒を、排ガス中の窒素酸化物を酸素過剰雰囲気中で炭化水素存在下で除去するための触媒として用いることが記載され、第1頁下左欄第12～14行には、自動車等の内燃機関等より排出される排気ガス中の窒素酸化物を除去するために使用されることが記載され、また、第4頁上左欄第16行～同頁上右欄第2行には、この発明に係る触媒は排気ガス中の $\text{NO}_x$ を未燃焼の炭化水素あるいは部分的に燃焼して生成した含酸素化合物と反応させて浄化するものであり、炭化水素等は、排気ガス中に残留するものでよいが、炭化水素などが反応を行なわせるのに必要な量よりも不足している場合には、排気中に外部より炭化水素を添加することが記載されている。

#### 8. 甲第8号証

第1頁下右欄第14～16行には、ディーゼルエンジンの出力調整は、燃料噴射量のみを制御することにより行い、吸入空気量は絞らないのが原則であることが記載されている。

## 9. 甲第9号証

第41頁下から第6行～末行には、「種々のCu系複合酸化物のNO除去能を表1および図1に示す。NO除去率は各反応温度において約30分経過後に得られる定常値として示している。本研究ではCuと組み合わせる元素としてアルカリ土類、希土類、遷移元素などを用いた。顕著な特性を示すBaO-CuO系を始めとしてほとんどの系においてNOの除去率は反応温度の上昇とともに低下し、400℃以上の高温では活性は認められない。逆にZnO-CuO系や $\text{La}_2\text{O}_3$ -CuO系では反応温度の上昇とともに除去率は向上した。」と記載され、また、第42頁第8～12行には、「BaO-CuO系にNO/N<sub>2</sub>ガスを供給しながら触媒層を約5 deg/minで昇温した場合の出口ガス中に含まれるNO濃度の変化を図2に示した。図1の結果と同様に約400℃以下では原料中に含まれるNOはほとんど除去されるが、400℃以上では供給量以上のNOが急激に触媒から放出されている。すなわち、BaO-CuO系によるNOの除去は接触分解反応によるものではなく、触媒バルク内へのNOの吸収に起因すると考えられる。」と記載されている。これらの記載から、甲第9号証には、

“BaO-CuO系複合酸化物はガス状NOを効果的に吸収除去し、400℃以下においてほとんどのNOを除去し、400℃以上ではNOを試料より放出することが、実験により確認された” 点が記載されているものと認められる。

## 10. 甲第10号証

第130頁第17～26行には、「図1に各温度におけるNO/N<sub>2</sub>ガスを供給開始後30分経過時のNO除去率を示す。200～300℃において約100%のNO除去率が達せられるが、400℃以上では供給量以上のNOが試料よりも放出された。放出されたNOは試料表面への吸着量よりも著しく多量であることからBaO-CuO試料によるNO除去は、バルクへの吸収に起因すると考えられる。さらに、400℃以下におけるNO吸収速度はNO/N<sub>2</sub>混合ガスにO<sub>2</sub>を10vol%混合することによって大きく向上し、同時にNO吸収上限温度も約400℃から500℃へと向上した(図1)」と記載されている。これらの記載から、甲第10号証には、

“BaO-CuO系複合酸化物はガス状NOを効果的に吸収除去し、200～300

0℃において約100%のNOを除去し、400℃以上ではNOを試料より放出することが、実験により確認された”点が記載されているものと認められる。

#### 11. 甲第11号証

第50頁下から第11行には、ディーゼルエンジン用NO<sub>x</sub>分解触媒に関する調査において、BaO-CuO系を用いたことが記載され、また、第50頁下から第5～2行には、「約400℃以下では原料中に含まれるNOはほとんど除去されるが、400℃以上では供給量以上のNOが急激に触媒から放出されている。すなわち、BaO-CuO系によるNOの除去は接触分解反応によるものではなく、触媒バルク内へのNOの吸収に起因すると考えられる。」と記載されている。そして、その関係が図6（第59頁）に示されている。これらの記載から、甲第11号証には、

“BaO-CuO系の触媒により、約400℃以下では原料中に含まれるNOはほとんど吸収除去されるが、400℃以上では供給量以上のNOが急激に触媒から放出される”点が記載されているものと認められる。

#### 12. 甲第12号証

第28頁の図13には、リーンバーン車における10モードの時の空燃比、特に市街地走行を想定した走行モードが記載されている。

#### 13. 甲第13号証

第45頁の図13には、リーンバーン車における10モードの時の空燃比の代表例が記載されている。

(対比・判断)

1. 本件請求項1に係る発明と上記刊行物2, 9, 10, 11号証に記載された発明とを対比すると、両者は、

小規模発生源あるいはディーゼル機関の排気浄化装置において、NO<sub>x</sub>を吸収及び放出するNO<sub>x</sub>吸収剤を用いる点で一致するものの、

上記刊行物2, 9, 10, 11号証に記載されたものは、本件請求項1に係る発明の構成に欠くことができない事項である、

①「内燃機関の排気浄化装置」に「流入する排気ガスの空燃比がリーンであると

きに $\text{NO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を用いる」点、

②「機関運転中常時 $\text{NO}_x$ 吸収剤に排気ガスを流通させておく」点、  
を備えていない。

申立人は、内燃機関の排気ガスの空燃比がリーンのとき排気ガスの温度が低く、排気ガスの酸素濃度が低いとき排気ガスの温度は高いから、上記刊行物2, 9, 10, 11号証に、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるとき $\text{NO}_x$ を吸収し、前記ガスの酸素濃度を低下させると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を、内燃機関の排気浄化装置に用いる点が記載されていると主張する。

しかしながら、本件請求項1に係る発明において、「排気ガスの空燃比がリーンのとき」とは概略理論空燃比に対して「リーン」のとき、「排気ガス中の酸素濃度を低下させると」とは概略理論空燃比に対して「酸素濃度を低下させると」を意味することは明細書の記載から明らかであり、刊行物2, 9, 10, 11号証に記載された「 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 」、「 $400^\circ\text{C}$ 以下」又は「 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ 」が内燃機関の排気ガスの空燃比がリーンのときの温度に対応し、「 $400^\circ\text{C}$ 以上」が酸素濃度を低下させたときの温度に対応するものとして記載されたものとは認められないから、上記①に相当する事項が刊行物2, 9, 10, 11号証に記載されているとすることはできず、上記申立人の主張は採用できない。

そして、上記①の点は甲第1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13号証のいずれにも記載されていないから、

結局、本件請求項1に係る発明の構成に欠くことができない事項である「内燃機関の排気浄化装置」に「流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{NO}_x$ を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を用い」、「機関運転中常時 $\text{NO}_x$ 吸収剤に排気ガスを流通させておく」点は、申立人が提出したいずれの証拠にも記載されていない。

そして、本件請求項1に係る発明は、この構成により、「 $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガスがリーンのときに $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収された $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときに $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出する」から「排気系の構造を複雑にすることなく $\text{NO}_x$ を効率よく吸収し、必要

に依じて吸収された $\text{NO}_x$ を放出できる」という明細書に記載された作用効果を奏するものである。

したがって、本件請求項1に係る発明は、上記甲第1～13号証に記載された事項に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものとすることはできない。

2. また、本件請求項2～33に係る発明は、本件請求項1に係る発明に構成要件を付加してこれを技術的に限定したものであるから、詳細に検討するまでもなく、甲第1～13号証に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものとすることはできない。

#### V. むすび

以上のとおりであるから、申立人が主張する理由及び提出した証拠によっては、本件請求項1～33に係る特許を取り消すことはできない。

また、他に本件上記特許を取り消すべき理由を発見しない。

よって、結論のとおり決定する。